

38. 2011

Bayerische Staatsbibliothek



<36646291030017

✓
HANDBUCH
DER
ELEKTROCHEMIE
UND
ELEKTROMETALLURGIE

VON
Prof. DR. FRIEDRICH VOGEL UND DR. ADELBERT RÖSSING,
in Berlin. Privatdocent an der techn. Hochschule
zu Braunschweig.

MIT 66 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN ABBILDUNGEN.

Elmen.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1891.

G. n. 13344



V o r w o r t.

Hat die Elektrolyse in der Technik auch schon eine Achtung gebietende Stellung sich erobert, so fehlt doch in unsrer Litteratur eine Zusammenstellung des Bekannten, welche eine orientierende Uebersicht ermöglicht. Es rechtfertigt dieser Umstand wohl hinlänglich unsern Versuch, den wir in diesem Buche der Oeffentlichkeit übergeben.

Das Buch wendet sich an den Praktiker. Es ist deshalb in dem ersten Teil eine Zusammenfassung derjenigen Lehren aus der Physik und theoretischen Chemie gegeben, welche unbedingt zum Verständnis elektrolytischer Vorgänge erforderlich sind. Es sind darin auch Fingerzeige gegeben, wie die theoretischen Erwägungen zu einer Vorabschätzung praktischer Fragen, wie die der Kosten, des Materialverbrauchs u. s. w. benützt werden können. In jedem einzelnen Falle der Praxis kommen zu den theoretischen Erwägungen noch solche, welche lediglich praktischen Rücksichten zu genügen haben und die kaum einer allgemeinen Erörterung fähig sind.

Der zweite Teil des Buches nennt sich praktischer Teil. Wir haben darin eine möglichst vollständige Uebersicht über die Vorschläge zu geben gesucht, welche für die praktische Anwendung der Elektrolyse, wenigstens mit Beziehung auf die Metallgewinnung gemacht worden sind, und diese Vorschläge sind fast durchgängig in den Patentschriften enthalten.

Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass mancher der gemachten Vorschläge wenig Aussicht auf Erfolg hat. Es erschien uns aber besser, eine Totalität der auf unserem, in Rede stehenden Gebiet geleisteten geistigen Arbeit zu bieten, als Wiedergaben der über einzelne Betriebe veröffentlichten Daten. Diese Daten sind leider

nicht immer zuverlässig. Wenn wir auch in einigen Fällen aus praktischen Erfahrungen heraus Kritik üben könnten, so war uns dies doch nicht allen den angeführten Vorschlägen gegenüber möglich. Endlich dürfte es sowohl für denjenigen, welcher sich erst im Bereich der praktischen Elektrolyse belehren will, als demjenigen, welcher darauf weiter bauen will, erwünscht sein, zu wissen, was bereits vorhanden ist.

Wir haben aus den angeführten Gründen die Erfinder, welche sich bisher mit der Elektrolyse beschäftigt haben, im allgemeinen selbst sprechen lassen, ohne die Patentschriften wörtlich zum Abdruck zu bringen. Die Patentansprüche dagegen sind als Kern jeder Patentschrift wörtlich wiedergegeben; nur Buchstaben, welche sich in den Originalen auf von uns nicht berücksichtigte Figuren beziehen, sind fortgelassen.

Berlin und Braunschweig, im März 1891.

Die Verfasser.

Inhalt.

Theoretischer Teil.

	Seite
Maassgrössen	1
Erhaltung der Energie	1
Wärmemenge	2
Kraft	2
Magnetische Menge	2
Stromstärke	3
Elektricitätsmenge	3
Arbeitsleistung	3
Elektromotorische Kraft	4
Elektrische Arbeit	4
Elektrischer Widerstand	4
Ohm'sche und Kirchhoff'sche Gesetze	5
Spezifischer Widerstand	6
Hintereinanderschaltung	6
Nebeneinanderschaltung	6
Arten von Leitern	7
Isolatoren	7
Leiter erster Klasse (Metalle)	7
Leiter zweiter Klasse (Elektrolyte)	7
Bestimmung des Widerstandes	9
Wheatstone'sche Brücke	9
Widerstand von Elektrolyten	10
Leitung und Zersetzung	19
Valenz	20
Faraday's Gesetz	21
Elektrochemisches Molekel	23
Anwendung des Faraday'schen Gesetzes	25
Stromdichte	25
Wanderung der Ionen	26
Konzentrationsänderungen	27
Sekundäre Erscheinungen	27
Elektrolyse geschmolzener Verbindungen	28
Elektrolyse wässriger Lösungen	28
Bindungs- und Zerlegungsarbeit in Elektrolyten	29
Bindungswärme	30
Wärmetönung	30
Gleichheit der Zerlegungs- und Bindungsarbeit	31
Elektromotorische Kraft der Zerlegung	31
Galvanische Polarisation	39
Gesamtarbeit elektrolytischer Prozesse	39
Scheinbarer Widerstand der Elektrolyte	40
Wahrer Widerstand der Elektrolyte	40
Wirtschaftlichster Betrieb	41
Bäder mit löslichen Anoden	41

	Seite
Arbeit und elektromotorische Kraft galvanischer Elemente . . .	42
Güteverhältnis (Wirkungsgrad)	43
Materialverbrauch	44
Akkumulatoren	45
Ladung — Entladung	45
Spannungsabfall	45
Kapazität	45
Güteverhältnis (Wirkungsgrad)	46

Praktischer Teil.

Galvanoplastik	46
Allgemeines	46
Bonaz' galvanoplastisches Verfahren	46
Rauscher: Galvanoplastische Figuren	47
Feix: Befestigung von Edelsteinen	49
Lang: Ueberziehen von Metallgeweben	49
Derckmann: Marmorierung	50
Classen: Fällung von Metallen	51
Lang: Ueberziehen von Metallgeweben	53
Schröder: Plattieren und Dekapieren	54
Apleton: Ueberzug auf Druckwalzen	55
Wagner und Jobst: Amalgamieren	57
Wagener und Netto: Niederschläge auf grossen Flächen	57
Callow: Metallschablonen	59
Wagener und Netto: Pinsel für Niederschläge	61
Méritens: Brünieren von Eisen	62
Dorn: Aetzung	63
Krumbach: Galvanisieren von Stecknadeln	64
Steinach: Reinigung von Imprägniermaterial	65
Falk: Aluminiumzusatz zu Elektrolyten	66
Barthel: Aufschärfen	68
Reinfeld: Abheben von Niederschlägen	69
Krumme: Metallröhren	70
Greif: Imprägnieren	72
Ausländische Patente	74
Verzinnung	75
Cox: Verzinnung	75
Barthel: Verzinnung	76
Ausländische Patente	76
Verzinkung	77
Elmore: Verzinken	77
Schaag: Magnesiumhaltiger Zinküberzug	77
Ausländisches Patent	80
Vernickelung	81
Weston: Vernickeln	81
Schröder: Vernickeln	83
Blanda n. Dumas: Magnetisieren zum Vernickeln	84
Vandermersch: Vernickeln und Verkobalten	84
Ausländische Patente	85
Versilberung	85
Krupp: Versilbern	85
Breden: Nickelhaltiger Silberüberzug	86
Plating Company: Platinieren	86
Ausländische Patente	87
Verkupferung	88
Ausländische Patente	88

	Seite
Mangansuperoxyd auf Eisen (Haswell)	88
Aluminiumlegierungen (Falk u. Schaag)	89
Ausländisches Patent	91
Elektrolytische Metallgewinnung	91
Allgemeines über nasse Darstellung	92
Untersuchungen Kiliani's	92
André: Metallgewinnung	95
Marchese's Prozess	99
Möbius' Elektrodenreiniger	102
Leuchs: Bor- und Kieselfluor-Elektrolyte	103
Stolp: Verarbeitung von Erzen	104
Ausländische Patente	108
Allgemeines über Schmelzprozesse	108
Cowles' Prozess	109
Menges: Dissociierofen	117
Rogerson, Statter u. Stevensohn: Elektrischer Ofen	121
Grabau: Reduktionsofen	123
Grabau: Polzelle	126
Gérard-Léscuyer: Reduktionsofen	127
Reuleaux: Vorwärmer	130
Kiliani: Bewegung der Elektroden	131
Ausländische Patente	133
Gewinnung der Alkalimetalle	133
Grätzel: Elektrischer Ofen	133
Höpfner: Zerlegung der Chloride	135
Omholt: Zersetzungsofen	136
Grabau: Polzelle	139
Hornung u. Kasemeyer: Zersetzungszelle	143
Feldmann: Gewinnung aus Haloidsalzen	145
Ausländische Patente	146
Aluminiumgewinnung	146
Webster: Aluminiumbronze	146
Braun: Gewinnung aus Doppelsalzen	149
Walter: Elektrolyte für Aluminium	150
Burghardt: Elektrolyte für Aluminium	152
Nahnsen u. Pfleger: Kühlung des Bades	153
Ausländische Patente	154
Gewinnung auf feuerflüssigem Wege	155
Lossier; Aluminiumsilikat und -Fluorid	156
Kleiner-Fiertz: Doppelfluoride im Lichtbogen	157
Winkler: Phosphor- und borsaure Thonerde	159
Hérault's Prozess	160
Knöfler u. Ledderboge: Aluminiumdarstellung im luftleeren Raum	163
Feldmann: Aluminium aus Doppelfluoriden	164
Daniel: Aluminium aus Doppelchlorid mit Regenerierung	166
Ausländische Patente	168
Bleigewinnung	169
Kobaltgewinnung	169
Kupfergewinnung	170
Kupferraffinierung	170
Smith: Feinen von Kupfer	170
Kupfergewinnung aus Erzen, Lechen etc.	173
Hartmann: Zusatz von schwefliger Säure	173
Stolp: Platten aus Kupferstein	175
Siemens & Halske: Kupfer- und Zinkauslaugung	177
Siemens & Halske: Zelle mit Rührwerk	179
Seegall: Kupferauslaugung mit Ferrichlorid	182

	Seite
Höpfner: Doppelstrom von Kupferchlorür in den Zellen	184
Ausländische Patente	185
Nickelgewinnung	186
Silbergewinnung	186
Zinkgewinnung	187
Luckow: Zinkgewinnung	187
Létrange: Zinkabscheidung unter Zufluss	189
Herrmann: Zink aus Doppelsulfaten	192
Herrmann: Zink aus Alkalidoppelsalzen und Anoden	192
Kilian: Zink aus ammoniakalischen Lösungen	194
Kilian: Zink aus Kali- und Natronlösung	196
Friedrichshütte: Zinkschaumverarbeitung	196
Burghardt: Zink aus Natron- und Kalizinkat	197
Wallbridge: Verarbeitung von Weissblechabfällen	199
Gutensohn: Desgl.	201
Ausländische Patente	203
Edelmetalle	204
Tichenor: Edelmetalle im Bleibade	204
Designolle: Amalgamation	205
Barker: Desgl.	208
Body: Desgl.	211
Molloy: Desgl.	213
Cassel: Scheidung durch Dialyse	215
Cassel: Chlorieren von Golderzen u. s. w.	217
Atkins: Goldabscheidung aus Erzen	221
Ausländische Patente	225
Bleichverfahren	227
Hermite's Bleichverfahren	227
Andreoli: Darstellung von unterchlorigsaurem Natron	241
Ausländische Patente	242
Gerbverfahren	243
Gaulard: Gerbprozess	243
Abom u. Landin: Gerbverfahren mit Wechselstrom	245
Worms & Balé: Gerbprozess	246
Ausländische Patente	249
Darstellung von Alkalien	249
Wastchuk u. Glouchoff: Darstellung von Alkalien	249
Wollheim: Desgl.	251
Höfner: Depolarisation bei Alkaliendarstellung	253
Sprenger: Zerlegung im Vakuum	256
Marx: Zerlegung von Natron- und Kalisalzen	257
Spilker u. Löwe: Zerlegung der Halogenalkalien	259
Knöfler, Spilker u. Löwe: Zersetzungszone	262
Ausländische Patente	264
Verschiedene elektrolytische Prozesse	264
Loewig: Abscheidung von Eisen aus Lösungen	264
Schering: Darstellung übermangansaure Salze	265
Schering: Darstellung von Jodoform, Bromoform, Chloroform	266
Tamine u. Cuyper: Darstellung von Zinnoxid und Zinnsalzen	266
Wollheim: Trennung von Elektrolyten und Nichteurolyten	267
Marx: Osmose	269
Lloyd & fils: Erzeugung von Metallsalzlösungen	270
Latchinoff: Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff	271
Klobukow: Abscheidung von Eisen aus Lösungen	273
Nahnsen: Gewinnung von Chlor und Brom	273
Ausländische Patente	274



Theoretischer Teil.

Die Maassgrössen. Wenn ein Körper, auf den oder in dem Kräfte wirken, Veränderungen erleidet, so sind diese Veränderungen stets von Arbeitsleistungen begleitet. Geschieht die Veränderung durch die Wirkung jener Kräfte, so giebt der Körper nach aussen hin Arbeit ab. Soll aber die Veränderung gegen die wirkenden Kräfte bewirkt werden, so muss dem Körper von aussen Arbeit zugeführt werden. Im ersten Falle verliert der Körper einen gewissen Betrag an Fähigkeit, Arbeit zu leisten, oder potentielle Energie, im zweiten gewinnt er eine Menge von Arbeitsfähigkeit; und zwar ist jedesmal der Betrag der verlorenen oder gewonnenen Arbeitsfähigkeit gleich der nach aussen abgegebenen, bezw. der von aussen aufgewendeten Arbeit. Es kann bei Veränderungen eines Körpers eine Form der Energie in eine andere übergehen, z. B. chemische potentielle Energie in Wärme- oder elektrische Arbeit, oder Wärmearbeit in mechanische u. s. f.

Man nennt den Satz von der Unveränderlichkeit der Summe der Energiemengen, d. h. den Satz, dass für eine aufgewendete oder verbrauchte Arbeit oder Arbeitsfähigkeit stets eine äquivalente Arbeit auftritt, den Satz von der Erhaltung der Energie, oder weniger gut den Satz von der Erhaltung der Kraft. Wir werden später mehrfach von diesem hochwichtigen Satz Anwendungen machen.

Zur Erläuterung des Satzes von der Erhaltung der Energie diene ein einfaches Beispiel. Wenn ein Stein, der der Anziehungskraft der Erde unterworfen ist, im leeren Raume eine Strecke senkrecht in die Höhe gehoben wird, so muss gegen die Anziehungskraft der Erde, die Schwerkraft, Arbeit geleistet werden, d. h. ein gewisser Arbeitsbetrag muss dem Stein von aussen zugeführt werden. Die ihm zugeführte Arbeit wohnt dem Stein in seiner neuen Stellung gegenüber der früheren als potentielle Energie inne. Wird der Stein nicht in seiner höheren Lage festgehalten, so folgt er wieder der Anziehung der Erde und fällt herab. An seinem ursprünglichen Orte angelangt, wohnt dem Stein eine gewisse lebendige Kraft inne. Wenn dort beim Auftreffen auf eine Unterlage die ganze lebendige Kraft in

Wärme verwandelt wird, so erwärmt sich erstere und der Stein. Würde es gelingen, die gesammte erzeugte Wärmemenge zu sammeln und wieder rückwärts dem Stein in Form von mechanischer Energie zuzuführen, so würde letztere imstande sein, den Stein wieder genau auf die Höhe zu heben, zu der er zuerst gebracht wurde.

Eine Wärmemenge ist, wie wir sehen, einer Arbeit gleichwertig. In der Wärmemesskunde nennt man als Einheit der Wärmemenge (eine Kalorie = Kal.) diejenige Wärmemenge, die imstande und notwendig ist, um die Gewichtseinheit Wasser von 0° auf 1° der hundertteiligen Temperaturskala (Celsius) zu erwärmen. Je nachdem man als Gewichtseinheit das Gramm oder das Kilogramm wählt, spricht man von Gramm-Kalorien (g-Kal.) oder kleinen Kalorien und Kilogramm- oder grossen Kalorien (kg-Kal.). Es ist dann:

$$1 \text{ kg-Kal.} = 1000 \text{ g-Kal.}$$

Die experimentellen Untersuchungen über das mechanische Wärmeäquivalent geben rund den Wert:

$$\begin{aligned} 1 \text{ kg-Kal.} &= 426 \text{ kg-m, also} \\ 1 \text{ g-Kal.} &= 426 \text{ g-m,} \end{aligned}$$

d. h. die Wärmemenge, die imstande ist, 1 kg Wasser von 0° auf 1° C. zu erwärmen, in mechanische Arbeit verwandelt, kann 426 kg gegen die Anziehung der Erde, die innerhalb der hier in Betracht kommenden Grenzen als constant angesehen wird, um 1 m heben.

Einheit der Kraft. Nennen wir die Anziehungskraft, welche eine in einem Punkt vereinigt gedachte Masse von 1 g auf eine zweite, gleichfalls in einem Punkt vereinigte Masse eines Grammes in der Entfernung 1 (1 cm) ausübt, die Kraft 1 (1 Dyne), so ist die Kraft, die die Erde auf 1 g ausübt, etwa 981mal so gross. Die Kraft einer Dyne wird der Ableitung des elektrischen Maasssystems zu Grunde gelegt.

Magnetische Menge. In Wirklichkeit gelingt es nicht, Magnetismus nur einer Polarität, z. B. Nordmagnetismus, gesondert herzustellen, denn jeder noch so kleine Magnet besitzt immer einen Nord- und Südpol. Wir können aber die Wirkung eines Poles nach aussen gesondert betrachten.

Ohne über die Natur des Magnetismus damit etwas aussagen zu wollen und sich darunter etwa eine Flüssigkeit vorzustellen, spricht man von magnetischen Mengen, in demselben Sinne, wie man von Elektrizitätsmengen spricht.

Denken wir uns in zwei Punkten, die eine Entfernung r zwischen einander haben, die magnetischen Mengen m und m' befindlich, so ist die Kraft, die beide auf einander ausüben:

$$\frac{m \cdot m'}{r^2}.$$

Die Kraft ist eine anziehende, wenn die Polarität der beiden magnetischen Mengen entgegengesetzt, und eine abstossende, wenn die Polarität die gleiche ist, also wenn entweder beide Süd- oder beide Nordpole sind. Beträgt die Entfernung 1 (1 cm) und werden die magnetischen Mengen $m = m' = 1$, so wird die Kraft gleich 1, d. h.

gleich der Kraft, die 1 g auf 1 g in 1 cm Entfernung ausübt. Die magnetische Menge 1 ist also dadurch definirt, dass sie auf die ihr gleiche Menge in der Entfernung von 1 cm die Kraft 1 Dyne ausübt.

Stromstärke. Wir denken uns einen kreisförmig gebogenen Stromleiter vom Radius r (Fig. 1), in dessen Mittelpunkt sich ein kleiner Magnet mit der Menge freien Magnetismus m befindet, so dass die Verbindungslinie der Pole senkrecht auf der Kreisebene steht. Es übt dann der Magnet auf den Kreisstrom eine Kraft aus, die senkrecht zur Kreisebene gerichtet ist, und umgekehrt. Der Sinn der Kraft wird durch die Richtung des Stroms im Kreise und die Lage der Pole des Magneten bestimmt. Die Kraft ist proportional der Stromstärke i , der Menge freien Magnetismus m , der Länge des Stromkreises $2 r \pi$ und umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung r^2 , also:

$$\frac{i \cdot m \cdot 2 r \pi}{r^2}.$$

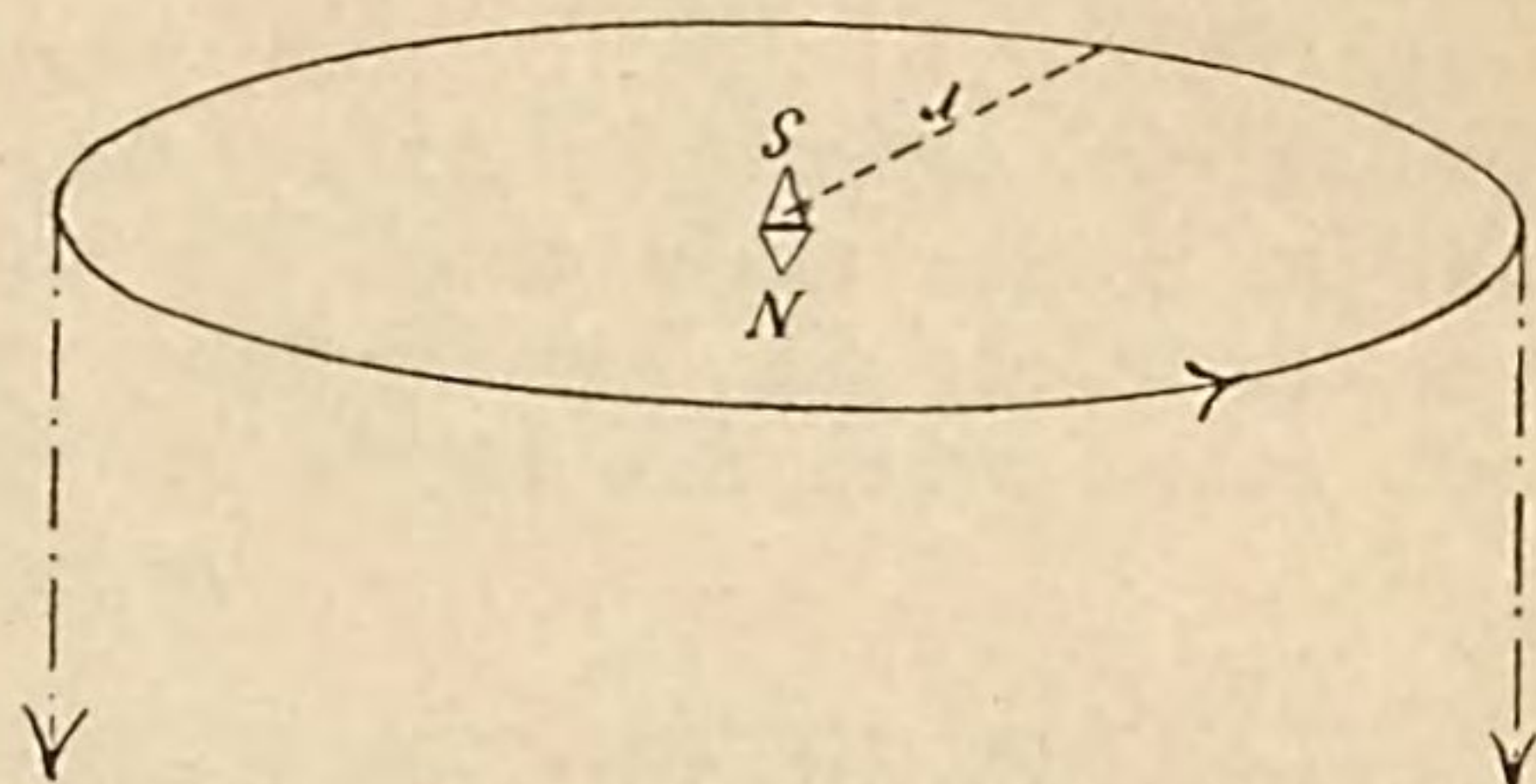


Fig. 1.

Wir wählen den Radius gleich 1 (1 cm) und betrachten nur die Wirkung in der Richtung senkrecht zur Kreisebene von einem Bogenstück gleich dem Radius (1 cm) und definieren dann die Einheit der Stromstärke dadurch, dass in diesem Leiterstück die Stromstärke 1 vorhanden ist, wenn die genannte Kraftwirkung gleich 1 Dyne ist.

In dem praktischen, vom Pariser Elektrikercongress 1881 angenommenen Maasssystem wird nicht diese Einheit direkt, sondern der 10. Teil als Maasseinheit, als 1 Ampère (1 Amp.) bestimmt. Es ist also 1 absolute Einheit = 10 Ampère.

Elektrizitätsmenge. Wenn in einem Leiter eine Zeit von t Sekunden lang unverändert die Stromstärke i vorhanden war, so sagt man, es ist durch jeden Querschnitt des Leiters die Elektrizitätsmenge:

$$Q = i \cdot t$$

geflossen. Die Einheit der Elektrizitätsmenge ist also durch einen Leiter gegangen, wenn die Stromstärke 1 eine Sekunde darin vorhanden war.

In dem praktischen Maasssystem gebraucht man die Einheit der Elektrizitätsmenge: 1 Coulomb (1 Cb), wenn die Stromstärke 1 Ampère eine Sekunde lang in einem Leiter sein soll. Man schreibt deshalb auch

$$1 \text{ Coulomb} = 1 \text{ Sekunde-Ampère} \quad (1 \text{ Sek.-Amp.} = 1 \text{ Cb}).$$

Arbeitsleistung. Wir denken uns wieder eine kreisförmig gebogene Strombahn, die von einem Strom i durchflossen wird. Senkrecht zur Ebene des Kreisstroms soll von irgend welchen magnetischen

Massen eine Kraft K ausgeübt werden. Wir nehmen an, die Kraft K bleibe dieselbe innerhalb der Grenzen, die für uns in Betracht kommen, d. h. die magnetischen Massen befinden sich in sehr grosser Entfernung; ähnlich wird die Schwerkraft für die meisten Fallbewegungen als constant angesehen. Bewegen wir nun den kreisförmigen Leiter gegen die wirksame Kraft der Magnete um ein Stück l , so muss demselben von aussen her eine Arbeitsmenge zugeführt werden, deren Betrag ist: $K \cdot l$. Als Aequivalent für diese Arbeit tritt im Stromkreise elektrische Arbeit auf. Es möge nun die elektrische Arbeit im Kreise allein durch die aufgewendete äussere Arbeit erzeugt werden. Geht die Verschiebung um l (cm) in der Zeit t (Sek.) vor sich, so ist durch den Leiter die Elektrizitätsmenge

$$Q = i \cdot t$$

geflossen. Es ist aber die Elektrizitätsmenge Q noch keine Arbeit. Wenn wir die der äusseren Arbeit $K \cdot l$ äquivalente Arbeit haben wollen, müssen wir einen Faktor E hinzufügen:

$$Q \cdot E = K \cdot l.$$

Man nennt E die in dem Stromkreise wirkende elektromotorische Kraft oder wohl elektrische Spannung oder Potentialdifferenz, wenn man sich die elektromotorische Kraft als an den Enden eines Stromkreises wirkend denkt. In dem speciellen Falle würde man sagen: Die elektromotorische Kraft E ist durch den Magnetismus bei der Bewegung inducirt. Man fasst die elektromotorische Kraft als Ursache des elektrischen Stromes auf. Es ist nach Obigem:

$$E = \frac{K \cdot l}{Q}.$$

Die Einheit der elektromotorischen Kraft erhalten wir, wenn die Bewegung gegen die Kraft 1 (1 Dyne) um die Länge 1 (1 cm) in der Zeit 1 (1 Sek.), oder mit der Geschwindigkeit 1 erfolgt.

In dem praktischen Maasssystem ist die Einheit der elektromotorischen Kraft 1 Volt der 100.000.000fache Betrag dieser absoluten Einheit.

Die Einheit der elektrischen Arbeit ist dort

$$1 \text{ Watt} = 1 \text{ Volt-Coulomb (Volt-Cb).}$$

Die elektrische Arbeit tritt in dem Stromkreise wieder als Wärmearbeit auf, wenn daselbst nicht noch andere Arbeit zu leisten ist; und zwar erzeugt:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Volt-Coulomb} &= 0,24104 \text{ g-Kal. oder es ist} \\ 1 \text{ g-Kal.} &= 4,164 \text{ Volt-Cb,} \end{aligned}$$

wie man leicht auch aus dem Vorhergegangenen finden kann.

Widerstand. Da in einem Leiter elektrische Arbeit in Wärmearbeit verwandelt wird, so schreibt man dem Leiter einen gewissen Widerstand zu, den er dem Durchgange des elektrischen Stromes entgegen setzt, ähnlich wie man von dem Widerstande der Luft

spricht, welche einen Teil der Bewegungsgrösse eines bewegten Körpers an sich nimmt.

Man definirt den Widerstand w als das Verhältniss der elektrischen Spannung E , die an einem Leiterstück wirkt, zu der dann in dem Leiter vorhandenen Stromstärke i :

$$w = \frac{E}{i}.$$

In dem praktischen Maasssystem ist die Einheit des Widerstandes 1 Ohm (1 Ω):

$$1 \text{ Ohm} = \frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ Ampère}}$$

d. h. ein Leiter hat dann den Widerstand 1 Ohm, wenn an seinen Enden eine Potentialdifferenz von 1 Volt wirkt und in ihm die Stromstärke 1 Amp. vorhanden ist.

Vor Feststellung des heutigen Maasssystems schlug Werner Siemens als Widerstandseinheit den Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0° C. vor. Diese Einheit wird noch jetzt bisweilen benützt. Es ist

$$\begin{aligned} 1 \text{ Siemens-Einheit (1 S.E.)} &= 0,9434 \text{ Ohm oder} \\ 1 \text{ Ohm} &= 1,06 \text{ S.E.} \end{aligned}$$

In der vorigen Definition des Widerstandes liegt noch nicht, dass dieser eine dem Körper anhaftende constante Eigenschaft ist. Wir werden später sehen, dass es Körper giebt, wo der Widerstand in diesem Sinne genommen, von der Stärke des Stromes i abhängt.

Wir sahen aber früher, dass die elektrische Arbeit in einem Leiterstück ist: das Produkt aus Elektrizitätsmenge $Q = i \cdot t$ und der Spannung an den Enden E .

$$\text{Arbeit} = Q \cdot E = i \cdot t \cdot E.$$

Setzen wir für E den Wert ein:

$$E = iw,$$

so erhalten wir

$$\text{Arbeit} = Qiw = i^2 wt.$$

Es könnte auch durch diese Gleichung der Widerstand definirt werden.

Die Ohm'schen und Kirchhoff'schen Gesetze. Wenn man ein Stück einer gewissen Klasse von Körpern (Metallen) hat und lässt an seinen Enden eine elektrische Spannung E wirken, so entsteht in dem Körper ein Strom von einer Stärke i . Wirkt die Spannung $2E$, so entsteht ein Strom $2i$ u. s. f., vorausgesetzt, dass die äusseren Umstände, besonders die Temperatur des Körpers, dieselben bleiben; d. h. die Stromstärke in einem solchen Körper ist proportional der an seinen Enden wirkenden Spannung. Nennen wir den Widerstand bei irgend einer Stromstärke w , so wird:

$$E = i \cdot w.$$

Es ist dann w eine constante Grösse, d. h. eine dem Körper unter gleichen äusseren Verhältnissen anhaftende Eigenschaft. Es drückt die Gleichung:

$$E = i \cdot w$$

in mathematischer Form das wichtige Ohm'sche Gesetz aus: die Spannung ist gleich dem Produkt aus der Stromstärke mal dem (constanten) Widerstande.

Ist ferner der Widerstand eines Stückes von bestimmtem Material und Querschnitt von der Länge l gleich w , so ist derselbe für $2l : 2w$ u. s. f., also proportional der Länge.

Der Widerstand eines Stückes von doppeltem Querschnitt, unter sonst gleichen Verhältnissen, ist halb so gross, als bei einfachem Querschnitt u. s. f. Also der Widerstand ist umgekehrt proportional dem Querschnitt q . Wir können also schreiben:

$$w = a \frac{l}{q}$$

Es ist darin a eine vom Material abhängige Constante, die sich nur mit äusseren Verhältnissen, wie der Temperatur des Körpers, ändert. Man nennt a den specifischen Widerstand des betreffenden Materials. Das Maass für a ist der Widerstand eines Stückes von der Länge

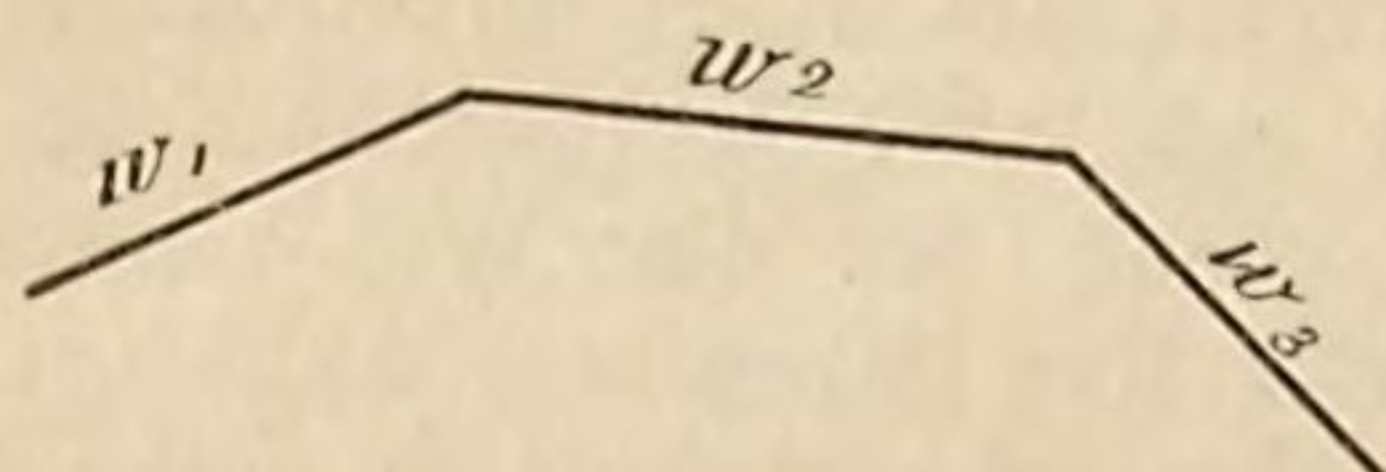


Fig. 2.

und dem Querschnitt 1. Als Einheiten für die Länge wird hierbei vielfach, allerdings nicht ganz folgerichtig das Meter, für den Querschnitt das Quadratmillimeter genommen.

Liegen mehrere Widerstände (Fig. 2) $w_1 w_2 w_3 \dots$ in einer Reihe hinter einander geschaltet, so ist der Gesamtwiderstand:

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + \dots$$

Durch jeden Querschnitt geht in gleichen Zeiten die gleiche Elektrizitätsmenge. Es ist mithin die Stromstärke in jedem Augenblick für alle hinter einander geschalteten Widerstände dieselbe.

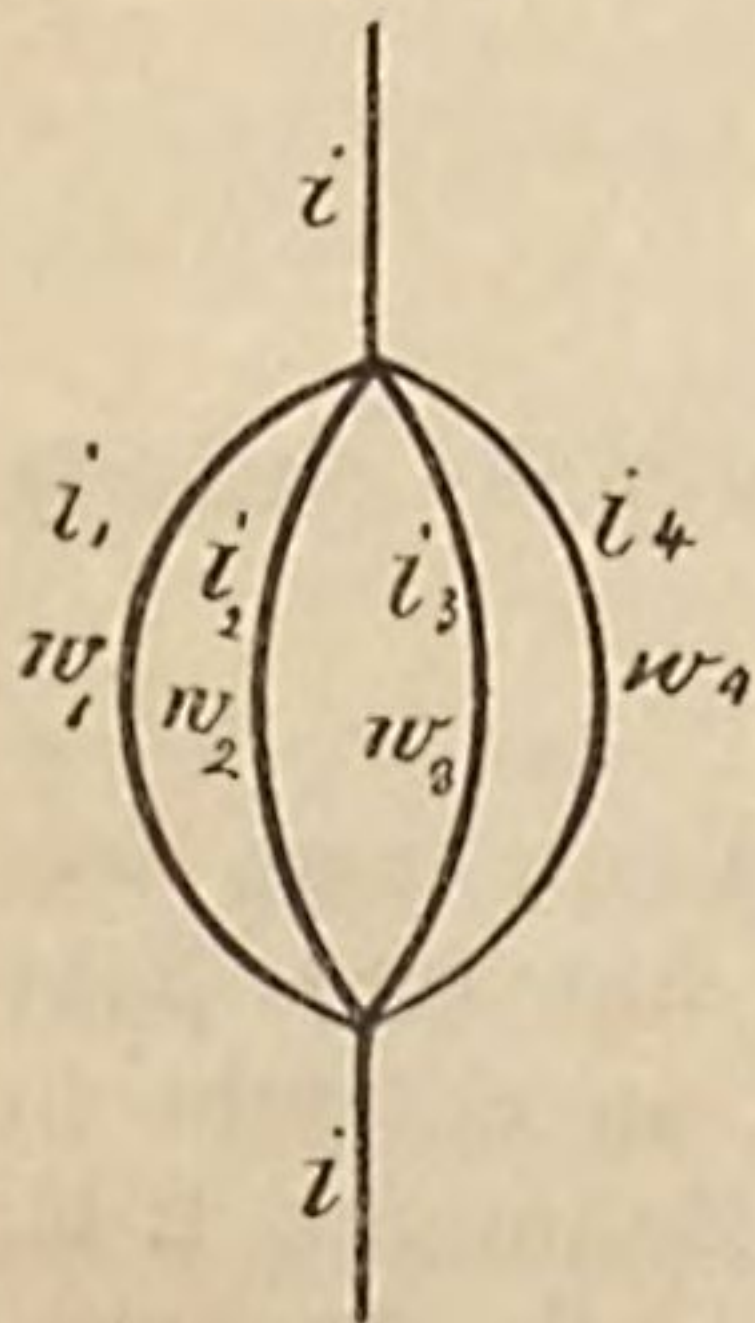


Fig. 3.

Liegen Widerstände $w_1 w_2 w_3 \dots$ (Fig. 3) von einer gemeinsamen Zuleitung abgezweigt, neben einander oder parallel geschaltet, so dass sie wieder in eine gemeinsame Leitung einmünden, so ist klar, dass an den Enden aller Widerstände dieselbe Spannung E vorhanden ist. Wenden wir auf jeden einzelnen das Ohm'sche Gesetz an, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} E &= i_1 w_1 \\ E &= i_2 w_2 \\ &\dots \end{aligned}$$

wenn $i_1 i_2 i_3 \dots$ die Stromstärken in den einzelnen Widerständen sind. Oder:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{w_2}{w_1}; \quad \frac{i_1}{i_3} = \frac{w_3}{w_1} \dots$$

d. h. die Stromstärken verhalten sich umgekehrt wie die Widerstände. Die Summe aller Stromstärken $i_1 i_2 i_3 \dots$ ist gleich der Stromstärke i in der gemeinsamen Zuleitung:

$$i = i_1 + i_2 + i_3 + \dots$$

Die beiden letzten Beziehungen drücken die Kirchhoff'schen Sätze aus.

Arten von Leitern. Wenn man eine elektromotorische Kraft an den Endflächen eines Körpers wirken lässt, indem man z. B. die Pole einer galvanischen Batterie durch Drähte mit den Endflächen verbindet, so können zwei Fälle eintreten: Entweder entsteht in dem Körper ein galvanischer Strom und somit in dem ganzen Schliessungskreise, oder es entsteht kein Strom. Im ersten Falle nennt man den Körper einen Leiter der Elektrizität, im zweiten einen Nichtleiter oder Dielektrikum oder Isolator. Streng genommen giebt es keine vollkommenen Nichtleiter, sondern nur Leiter von so hohem specifischem Widerstande, dass der durch sie gehende Strom kaum mehr nachweisbar ist.

Unter den Leitern muss man aber wiederum zwei Klassen unterscheiden. Die erste Klasse, zu der hauptsächlich die Metalle gehören, lassen den Strom durch, ohne merklich verändert zu werden. Der elektrische Strom leistet in ihnen eine Arbeit, die sich als Wärme kund giebt. Bedeutet i die Stromstärke in einem Leiterstück, w seinen Widerstand und t die Zeit, in der der Strom den Leiter passirt hat, so ist die erzeugte Wärmemenge proportional:

$$i^2 \cdot w \cdot t.$$

Man nennt diese Leiter: Leiter erster Klasse oder metallische Leiter.

Bei der zweiten Klasse wird beim Durchgange des elektrischen Stromes auch Wärmearbeit geleistet, die durch einen Ausdruck, wie der vorige, wiedergegeben werden kann. Es wird in ihnen aber noch eine andere Arbeit geleistet. Denken wir uns z. B., es sei die Zuleitung von den Polen der galvanischen Batterie bewirkt durch Platinbleche. Diese letzteren tauchen in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure. Es entsteht dann ein elektrischer Strom. An dem einen Bleche scheidet sich Wasserstoffgas ab, an dem anderen Sauerstoffgas, welche beide in der Form kleiner Bläschen emporsteigen. Die beiden Gase waren vorher als solche in der Flüssigkeit nicht vorhanden. Sie sind durch den elektrischen Strom aus ihren Verbindungen abgeschieden worden. Die Flüssigkeit ist um die ausgeschiedenen Gase ärmer geworden, sie hat sich also verändert. Würden wir den Process lange genug fortsetzen, so würde das Volumen der Flüssigkeit immer mehr abnehmen. Das Verhältniss, in dem SO_3 (Schwefelsäure-Anhydrid) und H_2O (Wasser) in ihr gemischt, bezw. verbunden sind, ist ein anderes geworden. Die Leiter dieser Klasse werden also durch den elektrischen Strom in ihrer chemischen Zusammensetzung verändert. Man nennt sie Leiter zweiter Klasse oder Elektrolyte.

Die Vorgänge in den Leitern zweiter Klasse werden uns im folgenden hauptsächlich beschäftigen.

Einen bemerkenswerten Unterschied zeigen die Elektrolyte gegen

die Metalle in ihrem Widerstande. Haben wir ein Metallstück AB (Fig. 4) und messen den Widerstand bei einer Temperatur ϑ , so mögen wir den Widerstand w bekommen. Erhöhen wir die Temperatur auf ϑ_1 , so bekommen wir einen anderen Widerstand w_1 , und es ist w_1 grösser als w . Machen wir dasselbe mit einer elektrolysirbaren Flüssigkeitssäule, so wird w_1 bei der höheren Temperatur ϑ_1 kleiner, als w_1 bei der niederen Temperatur ϑ . Bei metallischen Leitern wächst der elektrische Widerstand mit zunehmender Temperatur, bei Elektrolyten nimmt er ab.

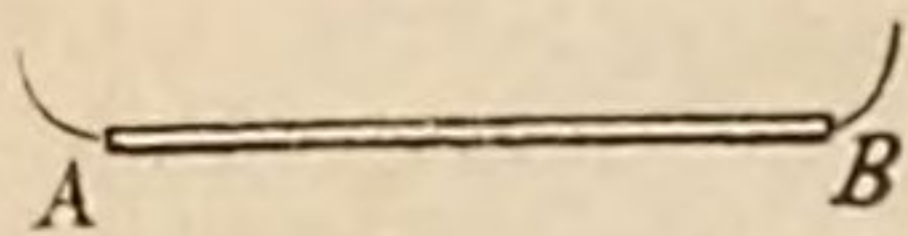


Fig. 4.

Zu den Elektrolyten gehören vor allem die Säuren, Basen und Salze. Nicht ein jeder zusammengesetzte Körper ist ein Elektrolyt, auch unter ihnen giebt es Leiter und Nichtleiter. Die Leiter zerfallen wiederum in sogenannte metallisch leitende und Leiter zweiter Klasse. Die chemische Natur des betreffenden Körpers, seine Zusammensetzung wie auch der Aggregatzustand, bewirken, dass selbst ein und derselbe Stoff unter verschiedenen Bedingungen sowohl leitend als auch nicht leitend aufzutreten vermag.

Als Beispiele mögen die verschiedenen allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs, der Diamant und Graphit, ferner der rote und der farblose Phosphor, das schwarze und das rote Schwefelquecksilber gelten. Während Diamant, farbloser Phosphor und rotes Schwefelquecksilber Isolatoren sind, gehören der Graphit, der rote Phosphor und das schwarze Schwefelquecksilber zu den Leitern erster Klasse.

Von wesentlichem Einfluss ist der Aggregatzustand der Körper auf ihre Leitfähigkeit. Viele Stoffe, z. B. das Glas, sind im starren Zustande Isolatoren, im geschmolzenen dagegen Leiter der Elektrizität.

Zu den Elektrizitätsleitern gehören alle Verbindungen, deren sämtliche Elementarbestandteile für sich leitend, zu den Isolatoren alle Verbindungen, deren Bestandteile sämtlich für sich nicht leitend sind. Zu den Elektrolyten sind nun diejenigen Verbindungen zu rechnen, welche die Halogene: Fluor, Chlor, Brom und Jod und ausserdem Sauerstoff und Schwefel enthalten. Körper, in denen sich keins der genannten Elemente befindet, können durch den elektrischen Strom nicht zerlegt werden.

Damit ist noch keineswegs gesagt, dass alle Körper, in welchen einzelne oder mehrere der genannten Elemente sich finden, Elektrolyte sein müssen. Diese Eigenschaft wird durch die Art der gleichzeitig vorhandenen anderen Elemente und durch die Anzahl der vorhandenen Elementaratome bedingt. Was den letzteren Punkt anbelangt, so ist zu bemerken, dass nicht immer die einfachsten Körper vor den complicirten den Vorzug einer grösseren Zerlegbarkeit besitzen. Ein auffallendes Beispiel bildet die Thatsache, dass verschiedene Stoffe in reinem Zustande nicht leitend sind, die Eigenschaft der Leitfähigkeit aber sofort erhalten, sobald sie mit anderen Körpern, welche selbst auch nichtleitend sein können, gemischt werden. Nach Kohlrausch ist überhaupt kein unvermischter Körper bei gewöhnlicher Temperatur ein Elektrolyt.

In betreff der Abhängigkeit der Zersetzbarkeit durch Elektrolyse ist zu erwähnen, dass, wie schon vorher bemerkt wurde, die physikali-

schen Eigenschaften neben der chemischen Natur in der einen oder der anderen Richtung Einfluss auszuüben vermögen. Das ist der Grund, warum in vielen Fällen nicht entschieden werden kann, welches Moment für ihr Verhalten das ausschlaggebende ist.

Unter denjenigen Körpern, welche die oben genannten Elemente enthalten, sind in reinem Zustande Nichtleiter: jene Elemente selbst, ihre Verbindungen unter sich und mit Wasserstoff. Mischt man jedoch dieselben, soweit angängig, mit Wasser, so werden sie zu sehr guten Elektrolyten. Auch die Halogenverbindungen der Elemente: Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium, Rubidium, Magnesium, Barium, Strontium, Calcium, Beryllium, Aluminium, Zink, Kupfer, Kadmium, Silber, Gold u. A. sind im geschmolzenen Zustande sowohl, wie in wässriger Lösung gute Elektrolyte. Das Quecksilberchlorid ist in neutraler Lösung ein schlechter Leiter.

Zu den Nichtleitern gehören die Chloride des Sauerstoffs, Selens, Tellurs, Schwefels, Stickstoffs, Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuths, Kohlenstoffs, Siliciums, Titans und Zirkons. Es scheint übrigens, dass die Eigenschaft, den Strom nicht zu leiten, den erwähnten Verbindungen nur bei gewöhnlicher Temperatur zukommt; da sie leicht flüchtig sind, sind Versuche bei starker Hitze nicht ausgeführt.

Unter den Sauerstoffverbindungen sind Wasser, die Oxyde des Schwefels, Stickstoffs, das Bor- und Arsentrioxyd, das Kohlendioxyd Nichtleiter, während die nicht flüchtigen Oxyde der Metalle im geschmolzenen Zustande Elektrolyte sind; einige sogar, wie die Oxyde des Bleis, Eisens, Mangans, Chroms und Zinn schon im starren Zustande.

Von den Sulfiden sind als Nichtleiter der Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, als Leiter die meisten der übrigen Elemente zu nennen. Diejenigen von Quecksilber, Zinn, Wismuth, Eisen, Kobalt, Nickel und das Schwefelkupfer CuS sind Leiter erster Klasse, das Halbschwefelkupfer Cu_2S und das Schwefelsilber Elektrolyte.

Bestimmung des Widerstandes. Es sollen hier nicht alle Arten angeführt werden, wie der Widerstand gemessen werden kann. Die Definition des Widerstandes war:

$$w = \frac{E}{i},$$

wenn E die Spannung an den Enden des Widerstandes, i die Stromstärke in demselben war. Wir können also den Widerstand finden, indem wir Stromstärke und Spannung gleichzeitig messen. Man nennt diese Methode wohl die Methode der indirekten Widerstandsmessung. Wir bemerkten aber früher, dass nur für die metallischen Leiter diese Definition des Widerstandes einen constanten, von der Stromstärke unabhängigen Wert giebt. Für Elektrolyte ist sie nicht ohne weiteres anwendbar. Wir werden später darüber näher zu sprechen haben.

Eine vielfach angewendete Methode ist die der Wheatstone'schen Brücke. Der zu messende Widerstand w (Fig. 5) bildet mit einem bekannten Widerstande R und zwei gleichfalls bekannten Widerständen a und b gewissermassen die Seiten eines Vierecks. In der einen Diagonale des Vierecks liegt ein Galvanometer G . Zu den

anderen Ecken gehen die Pole einer Stromquelle E . Das Galvanometer ist stromlos, wenn die Beziehung stattfindet:

$$a : b = w : R.$$

Für Elektrolyte ist die Methode der Wheatstone'schen Brücke anwendbar mit der Modifikation, dass als Stromquelle ein Induktorium, das Ströme von stets wechselnder Richtung liefert, und als Galvanometer ein Telephon oder Elektrodynamometer genommen wird. Auf den Grund hierfür kommen wir noch zurück.

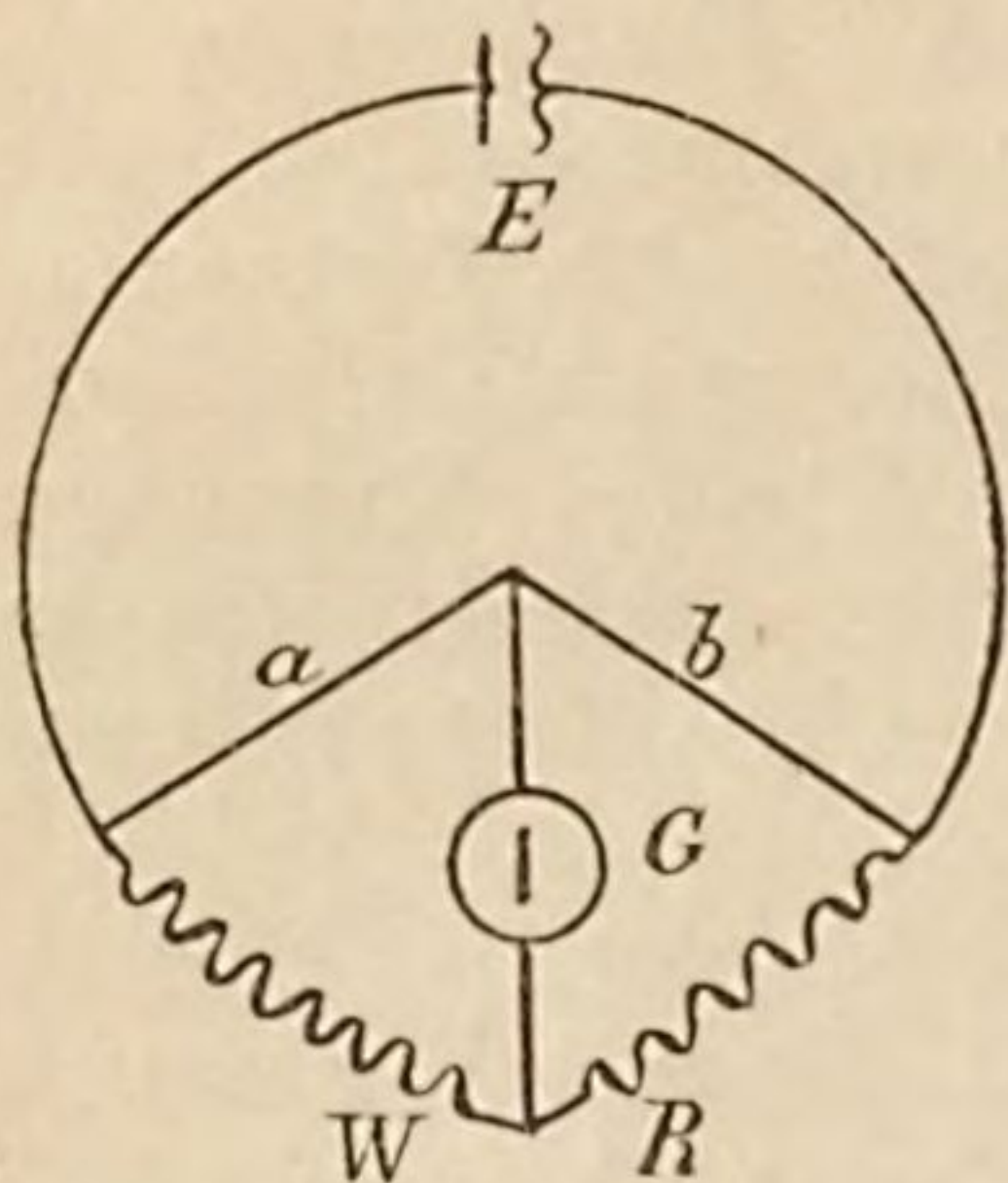


Fig. 5.

Ueber Widerstandsmessungen sehe man: F. Kohlrausch: Leitfaden der praktischen Physik, C. Grawinkel und K. Strecker: Hilfsbuch für die Elektrotechnik, F. Uppenborn: Kalender für Elektrotechniker u. A.

Einfluss der Temperatur und Concentration auf den Widerstand von Elektrolyten.

Wenn von dem Widerstande von Elektrolyten ohne weiteren Zusatz gesprochen wird, so soll darunter immer der Widerstand verstanden werden, welcher der im Elektrolyten geleisteten Wärmearbeit entspricht, der sog. Joule'schen Wärme, welche durch den Ausdruck:

$$i^2 \cdot w \cdot t$$

wiedergegeben wird, wobei w eben der Widerstand schlechthin ist. Man nennt auch diesen Widerstand den wahren Widerstand des Elektrolyten, im Gegensatze zu dem scheinbaren Widerstande, wie er sich aus dem Quotienten: Spannung am Elektrolyten, dividirt durch die Stromstärke, berechnen würde.

Der wahre Widerstand ist von der Stromstärke unabhängig, sofern nicht die physikalische Beschaffenheit des Elektrolyten durch sie geändert wird.

Auch für den wahren Widerstand der Elektrolyte gilt die Bezeichnung:

$$w = a \cdot \frac{l}{q},$$

d. h. der wahre Widerstand ist proportional der Länge und umgekehrt proportional dem Querschnitt. Es heisst auch hier a der spezifische Widerstand und wird gemessen durch den Widerstand einer Säule von der Länge 1 und dem Querschnitt 1.

Der Widerstand der Elektrolyte ist in hohem Grade von der Concentration und der Temperatur abhängig. Wie bereits erwähnt, nimmt der Widerstand der Elektrolyte mit wachsender Temperatur ab.

In den folgenden Tabellen sind die spezifischen Widerstände einiger Substanzen nach vorhandenen Messungen berechnet. Es bedeutet a den Widerstand einer Säule von 1 dm Länge und 1 qdcm Querschnitt in Ohm ausgedrückt. Für andere Längen und Querschnitt findet man die Widerstände nach der Formel: $w = a \cdot \frac{l}{q}$. Unter Δa sind die Abnahmen der Widerstände in Procenten für 1°C . gegeben.

Geschmolzene Salze (nach F. Braun).

Substanz	a	Schmelz- temperatur
Salpetersaures Kali	0,1451	342°
Salpetersaures Natron	0,0822	314
Salpetersaures Silberoxyd	0,1086	—
Desgl. eben erstarrt	0,2290	—
Kohlensaures Kali	0,4388	1150
Schwefelsaures Natron	0,2564	1280
Chlornatrium	0,1089	960
Chlorstrontium	0,4174	910
Chlorblei	0,0373	580
Jodkalium	0,0820	666
Zinkchlorid eben geschmolzen	10,98	—
Desgl. eben erstarrend	115,3	—

Lösungen (nach G. Wiedemann, F. Kohlrausch, Grotrian, Nippoldt und Becquerel). $\alpha = 0,001 \text{ C}$

Procentgehalt der Lösung	Spec. Gew. bei	a bei 18° C.	Δa ‰
Chloride.			
KCl = Chlorkalium	18°		
5	1,0308	1,4626	2,02
10	1,0638	0,7422	1,89
15	1,0978	0,4994	1,80
20	1,1335	0,3767	1,69
25	1,1408	0,3590	1,67
NH ₄ Cl = Chlorammonium	18°		
5	1,0142	1,0983	1,99
10	1,0289	0,5680	1,87
15	1,0430	0,3900	1,72
20	1,0571	0,2998	1,62
25	1,0710	0,2505	1,55
NaCl = Chlornatrium	18°		
5	1,0345	1,5022	2,18
10	1,0707	0,8334	2,15
15	1,1087	0,6146	2,13
20	1,1477	0,5155	2,17
25	1,1898	0,4726	2,28
26	1,1982	0,4691	2,31
26,4	1,2014	0,4680	2,34
LiCl = Chlorlithium	18°		
2,5	1,0132	2,4632	2,28
5	1,0274	1,3772	2,24

Procentgehalt der Lösung	Spec. Gew. bei	a bei 18° C.	Δa %
10	1,0563	0,8283	2,19
20	1,115	0,6166	2,21
30	1,181	0,7218	2,29
40	1,255	1,1957	2,85
BaCl ₂ = Chlorbarium	18°		
5	1,0445	2,5900	2,15
10	1,0939	1,3752	2,07
15	1,1473	0,9507	2,01
(20)	1,2047	0,7577	1,96
24	1,2559	0,6574	1,93
SrCl ₂ = Chlorstrontium	18°		
5	1,0443	2,0871	2,15
10	1,0932	1,1380	2,09
15	1,1456	0,8196	—
(20)	1,2023	0,6748	—
22	1,2259	0,6374	—
CaCl ₂ = Chlorcalcium	18°		
5	1,0409	1,5697	2,14
10	1,0852	0,8841	2,07
(15)	1,1311	0,6705	2,03
20	1,1794	0,5838	2,01
25	1,2305	0,5666	2,05
30	1,2841	0,6086	2,17
35	1,3420	0,7388	2,37
MgCl ₂ = Magnesiumchlorid	18°		
5	1,0416	1,4764	2,23
10	1,0859	0,8942	2,21
20	1,1764	0,7196	2,38
30	1,2779	0,9520	2,84
34	1,3201	1,3158	3,19
CuCl ₂ = Kupferchlorid	9,25°	9,25°	
Bei 9,25° gesättigt	1,4308	1,455	—
Dasselbe aufs Doppelte verdünnt	—	2,379	—
„ „ 4fache „	—	4,157	—
Bromide.			
KBr = Bromkalium	15°		
5	1,0357	2,1637	2,07
10	1,0741	1,0844	1,95
20	1,1583	0,5276	1,78
30	1,2553	0,3443	1,65
36	1,3198	0,2870	1,55
Jodide.			
KJ = Jodkalium	18°		
5	1,0363	2,9760	2,06
10	1,0762	1,4810	2,01
20	1,1679	0,6948	1,58

Procentgehalt der Lösung	Spec. Gew. bei	a bei 18° C.	Δa ‰
30	1,273	0,4380	1,67
40	1,3966	0,3185	1,52
(50)	1,545	0,2572	1,44
55	1,630	0,2388	1,41
NH ₄ J = Jodammonium	18°		
10	1,0652	1,3066	2,02
20	1,1397	0,6315	1,93
(30)	1,2260	0,4070	1,80
(40)	1,3260	0,2980	1,67
50	1,4415	0,2408	1,54
NaJ = Jodnatrium	18°		
5	1,0374	3,3813	2,22
10	1,0803	1,7374	2,16
20	1,1735	0,8825	2,04
(30)	1,2836	0,6106	1,98
40	1,4127	0,4784	1,99
LiJ = Jodlithium	18°		
5	1,0361	3,4058	2,19
10	1,0756	1,7600	2,16
(15)	1,1180	1,2048	2,12
20	1,1643	0,9222	2,07
25	1,2138	0,7499	2,03
Cyanide.			
KCy = Cyankalium	15°		
3,25	1,0154	1,910	2,08
6,5	1,0316	0,9806	1,94
Fluoride.			
KF = Fluorkalium	18°		
5	1,041	1,5465	2,14
10	1,084	0,8349	2,17
(20)	1,176	0,4858	2,19
(30)	1,272	0,3947	2,28
40	1,378	0,4007	2,5
Nitrate.			
KNO ₃ = Salpeters. Kali	18°		
5	1,0305	2,2145	2,09
10	1,0632	1,2002	2,06
15	1,097	0,8484	2,03
20	1,133	0,6686	1,98
22	1,148	0,6194	1,95
NH ₄ NO ₃ = Salpeters. Ammonium	15°		
5	1,0201	1,7059	2,04
10	1,0419	0,9010	1,95
(20)	1,0860	0,4888	1,80
30	1,1304	0,3546	1,69

Procentgehalt der Lösung	Spec. Gew. bei	a bei 18° C.	Δa %
(40)	1,1780	0,2987	1,61
50	1,2279	0,2773	1,57
NaNO ₃ = Salpeters. Natron	18°		
5	1,0327	2,3122	2,22
10	1,0681	1,2887	2,19
20	1,1435	0,7739	2,16
30	1,2278	0,6281	2,21
Ba(NO ₃) ₂ = Salpeters. Baryt	18°		
4,2	1,0340	4,813	2,36
8,4	1,0712	2,859	2,46
Ca(NO ₃) ₂ = Salpeters. Calcium	18°		
6,25	1,0487	2,055	2,19
12,5	1,1016	1,254	2,18
25	1,2198	0,9626	2,19
37,5	1,3546	1,152	2,54
50	1,5102	2,154	3,37
Mg(NO ₃) ₂ = Salpeters. Magnesium	18°		
5	1,0378	2,301	2,17
10	1,0763	1,310	2,13
(15)	1,1181	0,9878	2,09
17	1,1372	0,9150	2,09
AgNO ₃ = Salpeters. Silber	18°		
5	1,0422	3,947	2,19
10	1,0893	2,120	2,18
(15)	1,1404	1,478	2,16
20	1,1958	1,157	2,13
(25)	1,2555	0,9538	2,11
(30)	1,3213	0,8147	2,10
(35)	1,3945	0,7179	2,08
40	1,4773	0,6453	2,06
(45)	1,5705	0,5885	2,05
(50)	1,6745	0,5443	2,06
(55)	1,7895	0,5091	2,07
60	1,9158	0,4808	2,10
Cu(NO ₃) ₂ = Salpeters. Kupferoxyd		14—15°	
24,47 g in 1000 ccm Lösung	—	5,961	—
45,81 „ „ „ „ „	—	3,335	—
68,72 „ „ „ „ „	—	2,403	—
91,63 „ „ „ „ „	—	2,019	—
Chlorate.			
KClO ₃ = Chlors. Kali	15°		
5	1,0316	2,742	2,12
Acetate.			
KC ₂ H ₃ O ₂ = Essigs. Kali			
5	1,0228	2,903	2,24
10	1,0466	1,610	2,20
(20)	1,0960	0,9626	2,23

Procentgehalt der Lösung	Spec. Gew. bei	a bei 18° C.	Δa %
30	1,1484	0,8015	2,32
(40)	1,2028	0,7974	2,51
50	1,2598	0,8976	2,77
(60)	1,3152	1,194	3,25
70	1,3714	2,106	4,11
NaC₂H₅O₂ = Essigs. Natron			
5	1,025	3,418	2,52
(10)	1,051	2,096	2,60
20	1,104	1,549	2,95
(30)	1,159	1,679	3,52
32	1,170	1,770	3,73
Sulfate.			
K₂SO₄ = Neutr. schwefels. Kali			
	18°		
5	1,0395	2,199	2,17
10	1,0813	1,170	2,04
(NH₄)₂SO₄ = Schwefels. Ammonium			
	15°		
5	1,0292	1,825	2,16
10	1,0581	0,9962	2,04
20	1,1160	0,5659	1,94
30	1,1730	0,4392	1,92
31	1,1787	0,4337	1,92
Na₂SO₄ = Neutr. schwefels. Natron			
	18°		
5	1,0450	2,463	2,37
10	1,0915	1,465	2,50
15	1,1426	1,136	2,57
Li₂SO₄ = Schwefels. Lithion			
	15°		
5	1,0430	2,515	2,37
10	1,0877	1,649	2,40
MgSO₄ = Schwefels. Magnesia			
	15°		
5	1,0510	3,819	2,27
10	1,1052	2,431	2,42
15	1,1602	2,096	2,53
(20)	1,2200	2,115	2,70
25	1,2861	2,425	2,90
ZnSO₄ = Zinkvitriol			
	18°		
5	1,0509	5,270	2,26
10	1,1069	3,134	2,24
15	1,1675	2,425	2,29
(20)	1,2323	2,149	2,42
25	1,3045	2,096	2,59
(30)	1,3788	2,268	2,74
CuSO₄ = Kupfervitriol			
	18°		
2,5	1,0246	9,249	2,14
5	1,0513	5,330	2,17
10	1,1073	3,144	2,19
15	1,1675	2,388	2,32
17,5	1,2003	2,194	2,37

Procentgehalt der Lösung	Spec. Gew. bei	a bei 18° C.	Δa %
Alaun.			
$K_2Al_2(SO_4)_4 =$ Kalialaun	15°		
5	1,0477	3,997	2,03
Carbonate.			
$K_2CO_3 =$ Kohlens. Kali	15°		
5	1,0449	1,793	2,22
10	1,0919	0,9696	2,13
20	1,1920	0,5702	2,11
30	1,3002	0,4531	2,20
40	1,4170	0,4645	2,47
50	1,5728	0,6856	3,20
$Na_2CO_3 =$ Kohlens. Natron	18°		
5	1,0511	2,235	2,53
10	1,1044	1,431	2,72
15	1,1590	1,206	2,95
Oxalate.			
$K_2C_2O_4 =$ Oxals. Kali	18°		
5	1,0367	2,064	2,16
10	1,0751	1,090	2,06
Hydroxyde.			
KOH = Kaliumhydrat	15°		
4,2	1,0382	0,6873	1,88
8,4	1,0777	0,3697	1,87
(12,6)	1,1177	0,2675	1,89
16,8	1,1588	0,2209	1,94
(21,0)	1,2088	0,1972	2,00
25,2	1,2439	0,1864	2,10
(29,4)	1,2008	0,1854	2,22
33,6	1,3332	0,1929	2,37
(37,8)	1,3803	0,2104	2,58
42,0	1,4298	0,2392	2,84
NaOH = Natriumhydrat	15°		
2,5	(1,0280)	0,9258	1,95
5	1,0568	0,5113	2,02
10	1,1131	0,3223	2,18
(15)	1,1700	+ 0,2908	2,50
20	1,2262	0,3081	3,01
(25)	1,2823	0,3710	3,70
30	1,3374	0,4986	4,50
(35)	1,3907	0,6695	5,54
40	1,4421	0,8671	6,52
42	1,4615	0,9481	6,95

Procentgehalt der Lösung	Spec. Gew. bei	a bei 18° C.	Δa %
LiOH = Lithiumhydrat	18°		
1,25	(1,0132)	1,292	1,92
2,5	1,0276	0,7131	1,97
5	1,0547	0,4217	2,04
7,5	1,0804	0,3371	2,22
Ba(OH) ₂ = Bariumhydrat	18°		
1,25	1,0120)	4,031	1,88
2,5	1,0253	2,106	1,86
Saure Salze.			
KHSO ₄ = Saur. schwefels. Kali	18°		
5	1,0354	1,225	0,85
10	1,0726	0,6575	0,86
(15)	1,1116	0,4615	0,86
20	1,1516	0,3631	0,88
25	1,192	0,3089	0,92
27	1,2116	0,2941	0,94
KHCO ₃ = Saur. kohlens. Kali			
5	1,0328	2,711	2,06
10	1,0674	1,462	1,98
KH ₂ PO ₄ = Saur. phosphors. Kali			
5	1,0341	4,230	2,21
10	1,0691	2,515	2,23
15	1,1092	1,725	2,28
Säuren.			
H ₂ SO ₄ = Schwefelsäure			
1	—	2,199	1,12
2,5	1,0161	0,9249	1,15
5	1,0331	0,4833	1,21
10	1,0673	0,2574	1,28
15	1,1036	0,1855	1,36
20	1,1414	0,1544	1,45
25	1,1807	0,1406	1,54
30	1,2207	0,1365	1,62
35	1,2625	0,1392	1,70
40	1,3056	0,1483	1,78
(45)	1,3508	0,1636	1,86
50	1,3984	0,1866	1,93
(55)	1,4487	0,2204	2,01
60	1,5019	0,2705	2,13
65	1,5577	0,3466	2,30
70	1,6146	0,4679	2,56
75	1,6734	0,6639	2,91
78	—	0,8147	3,23
80	1,7320	0,9141	3,49
81	—	0,9577	3,59

Procentgehalt der Lösung	Spec. Gew. bei	a bei 18° C.	Δa %
82	—	0,9962	3,65
83	—	1,021	3,69
84	—	1,031	3,69
85	1,7827	1,030	3,65
86	—	1,018	3,57
87	—	0,9993	3,49
88	—	0,9775	3,39
89	—	0,9568	3,30
90	1,8167	0,9387	3,20
91	—	0,9230	3,08
92	—	0,9159	2,95
93	—	0,9213	2,85
94	—	0,9424	2,80
95	1,8368	0,9847	2,79
96	—	1,066	2,80
97	1,8390	1,258	2,86
99,4	1,8354	11,8	4,00
HCl = Salzsäure			
5	1,0242	0,2554	1,59
10	1,0490	0,1598	1,57
(15)	1,0744	0,1352	1,56
20	1,1001	0,1323	1,55
25	1,1262	0,1394	1,54
30	1,1524	0,1522	1,53
35	1,1775	0,1704	1,52
40	1,2007	0,1955	
HBr = Bromwasserstoff			
5	1,0322	0,5273	1,53
10	1,0669	0,2835	1,53
15	1,1042	0,2038	1,51
HJ = Jodwasserstoff			
5	1,0370	0,7553	1,58
H ₃ PO ₄ = Phosphorsäure			
5	1,0270	3,231	1,00
10	1,0548	1,777	1,04
20	1,1151	0,8908	1,14
30	1,1808	0,6086	1,30
(40)	1,2530	0,5007	1,50
50	1,3328	0,4855	1,74
60	1,4208	0,5494	2,07
70	1,5155	0,7014	2,52
80	1,6192	1,029	3,09
H ₂ C ₂ O ₄ = Oxalsäure			
3,5	1,0156	1,982	1,42
7,0	1,0326	1,285	1,44
C ₄ H ₆ O ₆ = Weinsäure			
5	1,0216	16,8	1,86
10	1,0454	12,36	1,91

Procentgehalt der Lösung	Spec. Gew. bei	^a bei 18° C,	Δ^a %
20	1,0950	10,10	1,87
30	1,1484	10,44	2,00
40	1,2064	12,80	2,23
50	1,2672	18,9	2,65
$C_2H_4O_2$ = Essigsäure			
1	—	172,2	—
5	1,0058	82,25	1,63
10	1,0133	66,0	1,69
20	1,0257	62,7	1,79
30	1,0393	71,9	1,86
40	1,0496	93,1	1,96
50	1,0600	136	1,94
60	1,0655	219	2,06
(70)	1,0685	429	2,10
(80)	1,0690	1240	2,10
99,7	1,0485	2400000	—

Leitung und Zersetzung. Die Elektrolyte leiten den Strom, indem sie zersetzt werden. Dabei gehen die getrennten Bestandteile immer in ganz bestimmter Richtung auseinander. Man ist übereingekommen, die beiden Elektricitäten, die jede Stromquelle liefert, mit bestimmten Namen zu belegen. Man nennt die eine die positive, die andere die negative Elektricität, und dementsprechend die Zuführungen dieser beiden Elektricitäten zu irgend einer Stelle, an der sie verbraucht werden, den positiven und den negativen Pol. Z. B. ist bei einem galvanischen Element, das aus Zink und Kupfer zusammengesetzt ist, welche in einer Flüssigkeit, etwa verdünnter Schwefelsäure stehen, der Zinkpol der negative, der Kupferpol der positive Pol. Bei Zuführung des Stromes in Elektrolyten bezeichnet man auch die im Elektrolyten befindlichen Zuführungsstücke als Elektroden und spricht demgemäss von einer positiven und einer negativen Elektrode.

Erfahrungsgemäss scheiden sich die Metalle aus ihren Salzen, z. B. Kupfer aus Kupfervitriollösung, immer an der negativen Elektrode ab. Man nennt diese deshalb auch Kathode. Besteht die positive Elektrode aus demselben Metall, welches sich an der negativen ausscheidet, hier also aus Kupfer, so löst sich dort wieder Kupfer. Die positive Elektrode heisst deshalb auch Anode. Die sich trennenden Bestandteile des Elektrolyten nennt man Ionen und unterscheidet Kation und Anion gemäss der Ausscheidung an der Kathode bzw. Anode.

Nach ihrem elektrolytischen Verhalten hat man die chemischen Elemente in elektropositive, die Metalle, und elektronegative, die Metalloide, eingeteilt. Man denkt sich z. B. in binären Verbindungen wie Cu_2Cl_2 , die Metallatome, Cu, mit positiver, die Metalloidatome, Cl, mit negativer Elektricität gewissermassen behaftet. Die positiv elektrischen Metallatome würden dann von der negativen Elektrode angezogen, die negativen Metalloidatome von der positiven.

Der Unterschied: elektropositiv und elektronegativ ist aber nur ein gradueller. Es kann eine Substanz sich gegen eine zweite elektropositiv, gegen eine dritte elektronegativ verhalten.

Die Valenz. Die Anzahl der den einzelnen Elementaratomen zukommenden Verwandtschaftseinheiten in Bezug auf je ein Wasserstoffatom nennt man ihren chemischen Wert, Valenz oder Sättigungsvermögen. Der chemische Wert kann auch als Verhältnis des Atomgewichts zum Äquivalentgewicht bezeichnet werden und ist eine rationale Zahl. Das auf den Wasserstoff gleich 1 bezogene Äquivalentgewicht von Chlor, Brom und Jod ist 35, 80 und 127, da die durch diese Zahlen ausgedrückten Gewichtsmengen 1 Gewichtsteil Wasserstoff zu ersetzen vermögen. Die Atomgewichte sind ebenfalls gleich diesen Zahlen, folglich ist ihr chemischer Wert = 1. Das Äquivalentgewicht von Sauerstoff und Schwefel ist in Bezug auf Wasserstoff 7,98 und 15,99, folglich ist die Valenz dieser Elemente:

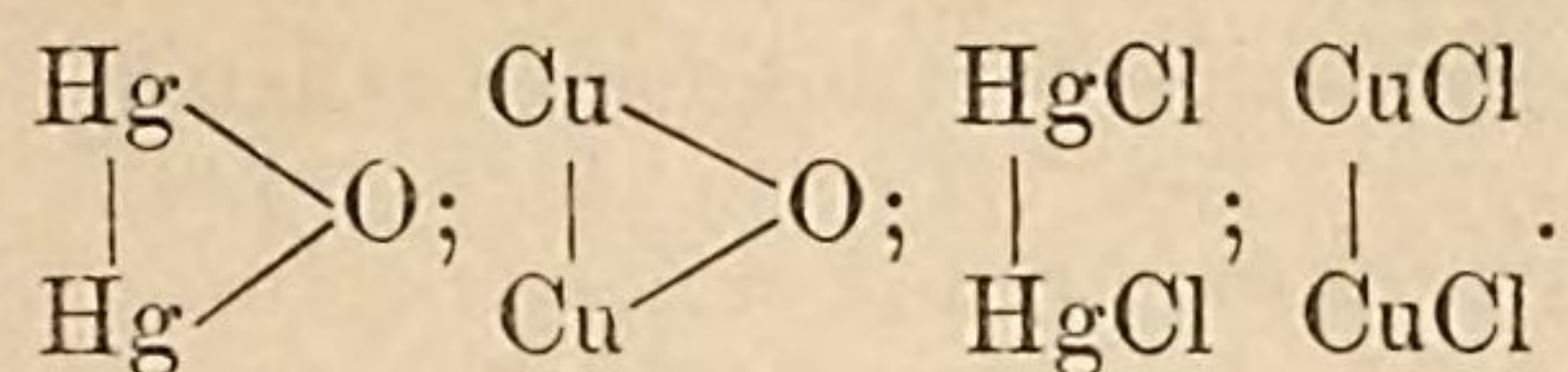
$$\frac{15,96}{7,98} = 2 \text{ und } \frac{31,98}{15,99} = 2.$$

Mit je einem Atom Fluor, Chlor, Brom und Jod vereinigt sich nur ein Atom Wasserstoff, mit einem Atom Sauerstoff oder Schwefel verbinden sich zwei Atome Wasserstoff, mit je einem Atom Stickstoff, Phosphor und Arsen drei Atome, mit einem Atom Kohlenstoff vier Atome desselben Elementes. Man bezeichnet deshalb die erste Klasse von Elementen als einwertig oder univalent, die zweite Klasse als zweiwertig oder bivalent u. s. w. Kalium, Natrium sind ebenfalls einwertige Elemente, da ein Atom derselben auch mit nur einem Atom der einwertigen Elemente Fluor, Brom, Jod in Bindung zu treten imstande ist, oder ein Atom Wasserstoff in seinen Verbindungen zu ersetzen vermag. Aus entsprechendem Grunde sind die Elemente Barium, Calcium, Magnesium, Mangan, Kupfer, Blei etc. zweiwertig, da je ein Atom derselben mit zwei Hologenatomen sich vereinigt, zwei Wasserstoffatome ersetzt, oder mit einem Atom des zweiwertigen Sauerstoffs sich verbindet.

Unter den Elementen giebt es jedoch einige, welche sich in mehreren Verhältnissen mit den Hologen, Chlor, Brom, Jod etc. oder mit dem zweiwertigen Sauerstoff vereinigen. So existiren die Verbindungen FeCl_2 und FeCl_3 , PCl_3 und PCl_5 , SO_2 und SO_3 , N_2O , NO und NO_2 , CO und CO_2 u. a. Diese Elemente erscheinen deshalb in verschiedenen Verbindungen mit verschiedener Valenz. In vielen Fällen lässt sich bemerken, dass verschiedenwertige Elemente stets gradwertig oder stets ungradwertig auftreten. So erscheint das Chlor ein-, drei-, fünf- und siebenwertig, der Schwefel zwei-, vier- und sechswertig, der Stickstoff, der Phosphor drei- und fünfwertig.

Von den Affinitätseinheiten eines mehrwertigen Elementes brauchen in Verbindungen nicht sämtliche durch andersartige Elemente gesättigt zu sein. Wie man in den Molekülen der meisten Elemente eine gegenseitige Bindung der Atome annehmen muss, ebenso in den Molekülen von Verbindungen einiger Elemente, unter denen das Quecksilber und Kupfer erwähnt sein mögen. Beide Elemente treten zweiwertig auf, trotzdem die Oxydulverbindungen Hg_2O und Cu_2O existiren. In diesen, wie in den Chloriden hat man gegenseitige Bin-

dung der Metallatome anzunehmen, wodurch man zu den Formeln gelangt:



Faraday's elektrolytisches Gesetz. Schaltet man in denselben Stromkreis zwei Zersetzungszellen (Fig. 6) hinter einander, so dass also beide stets von dem gleichen Strom durchflossen werden, die eine gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{aq.}$, die andere mit Kupfervitriollösung, $\text{CuSO}_4 + \text{aq.}$, so wird an der Kathode ausgeschieden in der einen Wasserstoff (H), in der anderen Kupfer (Cu). Fängt man den Wasserstoff auf und vergleicht die Gewichtsmenge mit der des Kupfers, so findet man, dass sich verhält: Wasserstoff zu Kupfer wie 2 : 63,18. In der Zeit der Einschaltung ist eine gewisse Elektrizitätsmenge $Q = i \cdot t$ durch den Stromkreis geflossen, wenn i die Stromstärke, t die Zeit der Einschaltung war. In dem betrachteten Falle sind also durch dieselbe Elektrizitätsmenge gleich viel Moleküle beider Verbindungen zerlegt worden.

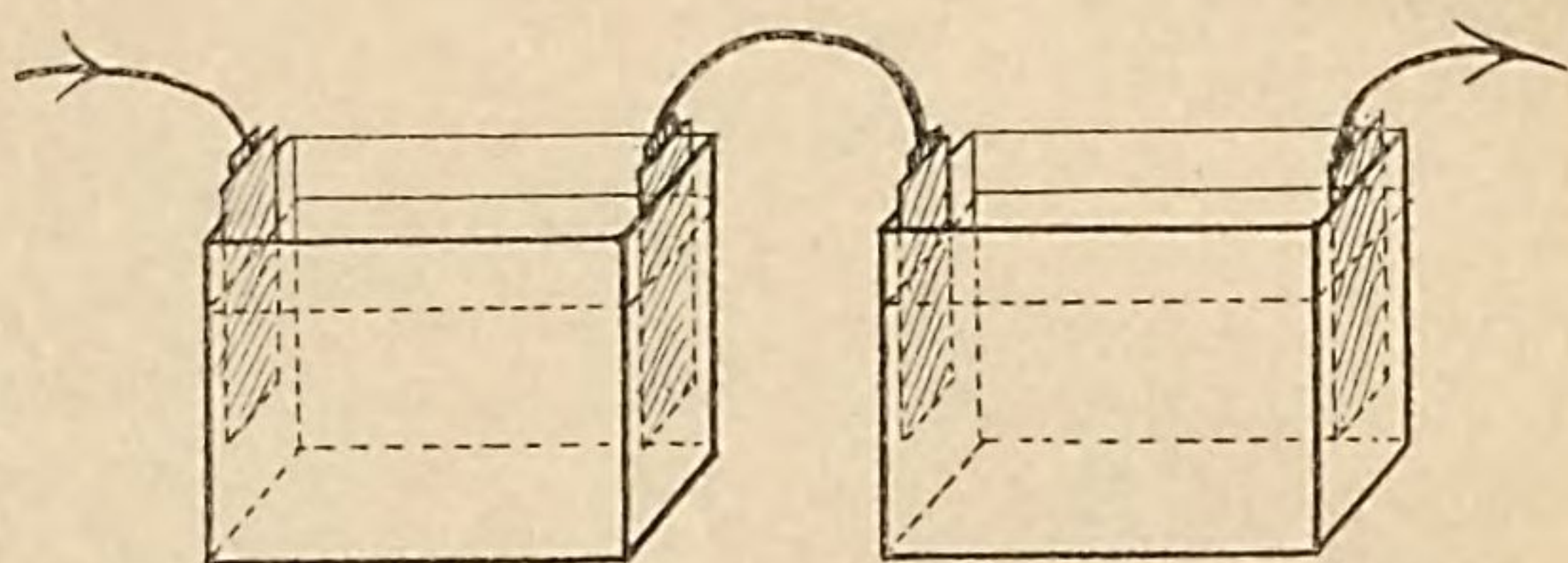
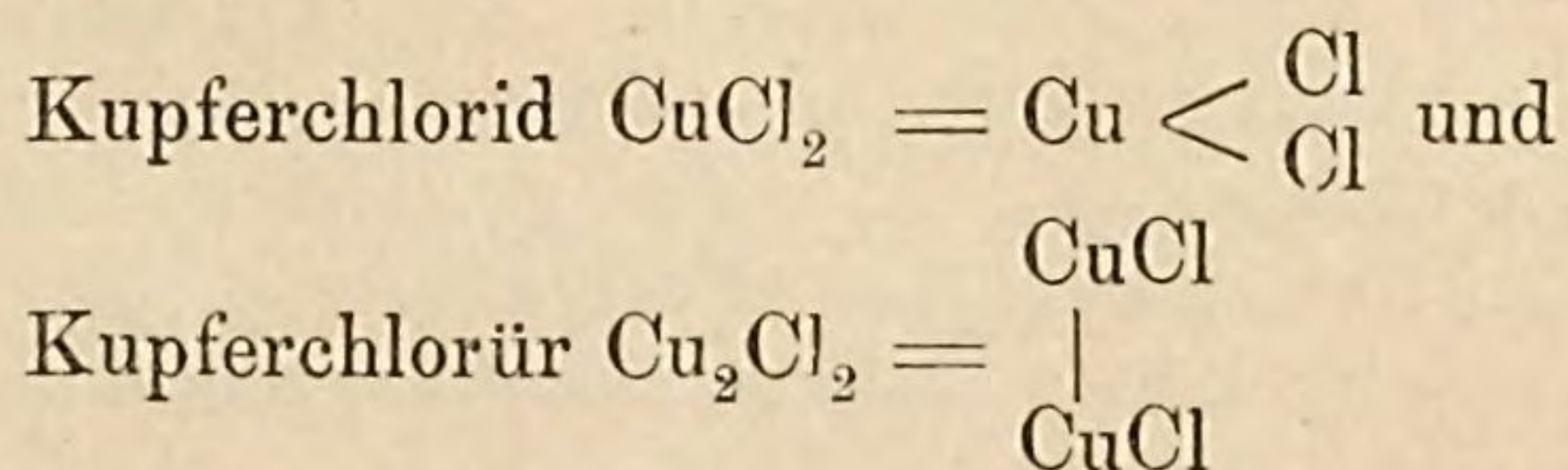


Fig. 6.

Schaltet man nun wieder hinter einander in denselben Stromkreis zwei Zellen, die eine mit Kupferchlorür, Cu_2Cl_2 , die andere mit Kupferchlorid, CuCl_2 , gefüllt, so findet man, dass aus der ersteren Zelle doppelt soviel Kupfer an der Kathode ausgeschieden wird, wie aus der zweiten. Im



löst der Strom in gleicher Zeit die gleiche Anzahl von Valenzen zwischen Chlor und Kupfer, im Chlorid zwei Valenzen unter Abscheidung von ein Atom Kupfer und zwei Atomen Chlor, im Chlorür ebenfalls zwei Valenzen unter Abscheidung von zwei Atomen Kupfer und zwei Atomen Chlor.

Aus CuSO_4 (Kupfervitriol) würde aber ebensoviel Kupfer ausgeschieden, als aus CuCl_2 . Die Niederschlagsmenge ist also nicht für dasselbe Metall unveränderlich, sondern nur für dieselbe Reihe von Verbindungen, d. h. für eine Reihe, in der das Metall in gleicher Wertigkeit auftritt, z. B. CuCl_2 und CuSO_4 .

Das wichtige Faraday'sche Gesetz können wir, wie folgt, fassen:
Durch denselben galvanischen Strom werden in gleichen Zeiten äquivalente Mengen der Elektrolyte zersetzt und die Quantitäten der aus ihnen an beiden Elektroden

abgeschiedenen Stoffe stehen im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte.

Kohlrausch nennt den Quotienten: Molekül durch Anzahl der Affinitäten (Valenzen) das elektrochemische Molekül und fasst das elektrolytische Gesetz so:

Jedes elektrochemische Molekül bedarf zu seiner Zersetzung derselben Elektrizitätsmenge. Werden z. B. durch einen Strom i in der Zeit t , also durch die Elektrizitätsmenge $Q = i \cdot t$ zerlegt n Moleküle NaCl , so werden durch dieselbe Elektrizitätsmenge zerlegt

n	Moleküle	H	—	Cl	(Chlorwasserstoff),
n	"	NH_4	—	Cl	(Chlorammonium),
n	"	Ag	—	NO_3	(Silberniträt),
$\frac{1}{2}n$	"	Ca	=	Cl_2	(Chlorkalium),
$\frac{1}{2}n$	"	H_2	=	SO_4	(Schwefelsäure),
$\frac{1}{2}n$	"	Cu	=	SO_4	(Kupfervitriol),
$\frac{1}{2}n$	"	Cu	=	Cl_2	(Kupferchlorid),
$\frac{1}{2}n$	"	Cu_2	=	Cl_2	(Kupferchlorür),
$\frac{1}{3}n$	"	H_3	=	PO_4	(Phosphorsäure),
$\frac{1}{3}n$	"	Fe	=	Cl_3	(Eisenchlorid),
$\frac{1}{2}n$	"	Fe	=	Cl_2	(Eisenchlorür)

u. s. f.

Nehmen wir $i = 1$ u. $t = 1$, so bedeutet n die Anzahl der durch die Einheit der Elektrizitätsmenge zerlegten Moleküle von binären Verbindungen einwertiger Stoffe, wie NaCl , KCl u. s. f. Die absolute Anzahl n dieser Moleküle kennt man nicht; wohl aber kennt man die Gewichtsmenge, die von bestimmten Stoffen durch obige Einheit der Elektrizitätsmenge zerlegt wird, und daraus kann man die Gewichtsmengen für andere Verbindungen ableiten, wenn man deren Zusammensetzung und die Atomgewichte ihrer Elemente kennt. Bedeuten $p_{01}p_{02} \dots$ die Atomgewichte der einzelnen, in einem Molekül verbundenen Elemente, $a_{01}a_{02} \dots$ die Anzahl der Atome derselben in einem Molekül, für eine andere Verbindung $p_{11}p_{12} \dots$ und $a_{11}a_{12} \dots$ die entsprechenden Grössen, dann sind die Molekulargewichte:

$$M_0 = a_{01}p_{01} + a_{02}p_{02} + \dots \text{ und}$$

$$M_1 = a_{11}p_{11} + a_{12}p_{12} + \dots$$

Sind ferner ν_0 u. ν_1 die Anzahl der Affinitäten im Molekül, so sind die elektrochemischen Molekulargewichte:

$$\frac{M_0}{\nu_0} \text{ und } \frac{M_1}{\nu_1}.$$

Wird also durch die Einheit der Elektrizitätsmenge aus dem einen Elektrolyten die Gewichtsmenge P_0 zerlegt, aus dem anderen P_1 , so müssen sich verhalten

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{M_1 \cdot \frac{1}{\nu_1}}{M_0 \cdot \frac{1}{\nu_0}} = \frac{\frac{1}{\nu_1} (a_{11}p_{11} + a_{12}p_{12} + \dots)}{\frac{1}{\nu_0} (a_{01}p_{01} + a_{02}p_{02} + \dots)}$$

oder wenn P_0 bekannt ist, so wird

$$P_1 = P_0 \frac{\frac{1}{\nu_1} (a_{11}p_{11} + a_{12}p_{12} + \dots)}{\frac{1}{\nu_0} (a_{01}p_{01} + a_{02}p_{02} + \dots)}$$

Gewöhnlich misst man nicht die Menge der zerlegten Substanz, sondern die eines der ausgeschiedenen Bestandteile. Behalten wir die vorigen Bezeichnungen bei und nennen g_0 die Menge des ausgeschiedenen einen Bestandteiles (durch die Elektrizitätsmenge 1), auf den sich a_{01} und p_{01} beziehen mögen, so ist:

$$g_0 = \frac{P_0 a_{01} p_{01}}{a_{01} p_{01} + a_{02} p_{02} + \dots}$$

für irgend einen Bestandteil eines anderen Elektrolyten ist ebenso

$$g_1 = \frac{P_1 a_{11} p_{11}}{a_{11} p_{11} + a_{12} p_{12} + \dots}$$

Es wird also sich verhalten

$$\frac{g_1}{g_0} = \frac{a_{11} p_{11} \frac{1}{\nu_1}}{a_{01} p_{01} \frac{1}{\nu_0}}$$

Man nennt die Gewichtsmenge g , die durch die Elektrizitätsmenge 1 (1 Coulb = 1 Sek.-Amp.) von einem chemischen Element aus einer Verbindung ausgeschieden wird, das elektrochemische Aequivalent des Elements.

Es folgt aus dem Vorhergegangenen, dass das elektrochemische Aequivalent eines Elements, also die abgeschiedene Menge für 1 Coulomb, nicht ein constanter Wert für dieses ist, sondern nur für eine Reihe gleichwertiger Verbindungen. So wird z. B. aus Cu_2Cl_2 (Kupferchlorür) doppelt so viel Kupfer ausgeschieden, als aus CuCl_2 (Kupferchlorid).

In der folgenden Tabelle sind für wichtigere Elemente die zugehörigen Zahlen zusammengestellt. Dabei ist für praktische Zwecke in der letzten Rubrik noch die ausgeschiedene Menge in Grammen für 1 Stunden-Ampère gegeben. Man erhält dies natürlich aus dem elektrochemischen Aequivalent durch Multiplikation des letzteren mit 60 . 60. (Tabelle siehe nächste Seite.)

Die Niederschlagsmenge, die sich aus dem elektrochemischen Aequivalent berechnet, erhält man nur dann, wenn sich ein einziges Elektrolyt zersetzt.

In der Praxis werden häufig Bäder für galvanische Niederschläge benützt, die mehrere Elektrolyte enthalten und aus denen mehrere Bestandteile abgeschieden werden von derselben Elektrode, z. B. bei Vermessung, Broncirung u. s. w.

Für mehrere gleichzeitig in einer Zelle (Bade) zersetzte Elektrolyte heisst dann die Erweiterung des Faraday'schen Gesetzes:

Durch dieselbe Elektrizitätsmenge werden äquivalente

Element	Zeichen	Verbindungs- reihe	Valenz	Atom- gewicht	Aequiva- lent- gewicht	Elektro- chem. Aequiva- lent pro Sek.-Amp. (mg)	Abschei- dung pro Std.-Amp. (g)
Aluminium .	Al		3	27,04	9,01	0,0938	0,3377
Antimon . .	Sb	a.-ige Säure	3	119,6	39,87	0,4151	1,494
Arsen . . .	As	a.-ige Säure	3	74,9	24,97	0,260	0,936
Baryum . . .	Ba		2	136,9	68,45	0,7123	2,566
Beryllium . .	Be	oxyd	2	9,08	4,54	0,0473	0,1702
Blei	Pb		2	206,4	103,2	1,0744	3,868
Bor	B		3	10,9	3,63	0,0378	0,136
Brom	Br		1	79,75	79,75	0,8303	2,989
Cadmium . . .	Cd		2	111,7	55,85	0,5814	2,093
Calcium . . .	Ca		2	39,91	19,95	0,2077	0,7477
Chlor	Cl		1	35,37	35,37	0,3682	1,326
Chrom	Cr	oxydul	2	52,4	26,2	0,2728	0,982
		oxyd	3	52,4	17,47	0,1819	0,6548
Eisen	Fe	oxydul	2	55,88	27,94	0,2909	1,047
		oxyd	3	55,88	18,63	0,1940	0,6984
Fluor	Fl		1	19,1	19,1	0,1989	0,7159
Gold	Au	oxyd	3	196,7	65,57	0,6827	2,458
Jod	J		1	126,54	126,54	1,3174	4,743
Kalium	K		1	39,03	39,03	0,4064	1,463
Kobalt	Co	oxydul	2	58,6	29,3	0,3050	1,098
		oxyd	3	58,6	19,53	0,2033	0,732
Kohlenstoff .	C		4	11,97	2,99	0,03113	0,1118
Kupfer	Cu	oxydul	2/2	63,18	63,18	0,6578	2,368
		oxyd	2	63,18	31,59	0,3289	1,184
Lithium . . .	Li		1	7,01	7,01	0,07298	0,2627
Magnesium . .	Mg		2	24,30	12,15	0,1265	0,4554
Mangan	Mn	oxydul	2	54,8	27,4	0,2853	1,027
		oxyd	3	54,8	18,27	0,1902	0,6848
Natrium . . .	Na		1	23,0	23,0	0,2394	0,8620
Nickel	Ni	oxydul	2	58,6	29,3	0,3050	1,098
		oxyd	3	58,6	19,53	0,2033	0,732
Palladium . .	Pd	oxydul	2	106,2	53,1	0,5528	1,990
Phosphor . . .	P	ph.-ige Säure	3	30,96	10,32	0,1074	0,3868
Platin	Pt	oxyd	4	194,3	48,77	0,5078	1,1828
Quecksilber .	Hg	oxydul	2/2	199,8	199,8	2,080	7,488
		oxyd	2	199,8	99,9	1,040	3,744
Sauerstoff . .	O		2	15,96	7,98	0,08308	0,299
Schwefel . . .	S		2	31,98	15,99	0,1664	0,5993
Selen	Se	S.-ige Säure	2	78,0	39,5	0,4112	1,480
Silber	Ag		1	107,66	107,66	1,1183	4,026
Silicium . . .	Si		4	28,3	7,07	0,0736	0,2649
Stickstoff . .	N	Salpetr. Säure	3	14,01	4,67	0,0486	0,175
Strontium . . .	Sr		2	87,3	43,65	0,4545	1,636
Tellur	Te	T.-ige Säure	2	125	62,5	0,651	2,343
Thallium . . .	Tl		2	203,7	101,85	1,0604	3,8174
Titan	Ti		4	48	12	0,102	0,450
Wasserstoff .	H		1	1	1	0,010411	0,03748
Wismut	Bi	oxyd	3	207,3	69,1	0,7194	2,590
Zink	Zn		2	65,1	32,55	0,3389	1,220
Zinn	Sn	oxydul	2	118,8	59,4	0,6184	2,226

Summen zersetzt und die Quantitäten der aus ihnen an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe sind äquivalente Summen.

Anwendung des Faraday'schen Gesetzes in der Praxis. Wir betrachten den einfachen Fall, dass nur ein Elektrolyt zersetzt wird.

Bezeichnet g die Gewichtsmenge, die von einem gewissen Bestandteil, z. B. dem elektropositiven, dem Metall, aus dem Elektrolyten durch die Elektrizitätsmenge 1, d. h. durch die Stromstärke 1 in der Zeit 1 ausgeschieden wird, und lässt man einen Strom von der Stärke i eine Zeit t wirken, so ist die gesamte ausgeschiedene Menge G :

$$1) \quad G = g \cdot i \cdot t.$$

Nach dieser Gleichung werden z. B. die Selbstkosten für Material bei der Vergoldung berechnet.

Abgesehen von den Zwecken der Aichung galvanischer Messinstrumente wird oft in der Praxis nach der Stromstärke gefragt, die erforderlich ist, um eine gewisse Gewichtsmenge G eines auszuscheidenden Bestandteiles des Elektrolyten in einer gegebenen Zeit t zu erhalten. Man hat dann:

$$2) \quad i = \frac{G}{g \cdot t}.$$

Diese Frage tritt z. B. auf, wenn die tägliche Produktion, also G in der gegebenen Zeit t bekannt ist. Es ist diese Frage wichtig für die Wahl der maschinellen Anlage.

Häufig kommt der Fall vor, dass man die Zeit t berechnen muss, die notwendig ist, um eine bestimmte Niederschlagsmenge zu erzielen. Es sei z. B. die Oberfläche q (in qcm) eines Körpers gegeben, auf dem ein galvanischer Niederschlag erzielt werden soll. Die Stromdichte, d. h. die Stromstärke, die auf jede Flächeneinheit (1 qcm) kommen muss, sei bekannt $= i_1$. Von der Stromdichte hängt die Güte des Niederschlages in Elektrolyten von bestimmter Zusammensetzung ab. Die gesamte Stromstärke für eine Oberfläche q muss dann sein:

$$i = q \cdot i_1.$$

Ist ferner s das spezifische Gewicht des niederzuschlagenden Metalles, l (in cm) die Dicke des gewünschten Niederschlages, so wird das gesamte Gewicht des Niederschlages G (in g):

$$G = q \cdot l \cdot s.$$

Unsere Gleichung 1) können wir in der Form schreiben:

$$3) \quad t = \frac{G}{i \cdot g}.$$

(Es ist dann g in Gramm pro Zeiteinheit auszudrücken.) Setzen wir für G und i die vorigen Werte ein, so wird:

$$t = \frac{q \cdot l \cdot s}{q \cdot i_1 \cdot g} = \frac{l \cdot s}{i_1 \cdot g}.$$

Die Stromdichte. Wie vorher bereits angedeutet, hat die Stromdichte auf die Art, die Güte des Niederschlages grossen Einfluss. Man nennt die Stromdichte i_1 das Verhältnis der gesamten Strom-

stärke i zur Oberfläche der Elektrode, auf welcher der Niederschlag erfolgen soll. In der Praxis wird gewöhnlich die Oberfläche in Quadratdecimetern angegeben, und man spricht dann von so und so viel Amp. pro qdcm.

Denken wir uns z. B. in einem Bade eine Elektrode von 1 qcm Oberfläche. Ist die Stromstärke, die den Niederschlag hervorruft, sehr klein, so kann es vorkommen, dass der Niederschlag nicht zusammenhängend und von schönem metallischen Aussehen ist. Wächst die Stromstärke, so erhält der Niederschlag eine bessere Beschaffenheit. Wird die Stromstärke zu gross, so wird der Niederschlag pulvrig und also unbrauchbar.

Wenn wir nun bei einer Stromstärke i_1 einen geeigneten Niederschlag erhalten haben bei einer Elektrode von 1 qcm Oberfläche und wir hängen daneben eine zweite wieder von 1 qcm Oberfläche, so werden wir durch diese wiederum einen Strom i_1 senden müssen, um auf ihr einen Niederschlag von gleicher Beschaffenheit zu erhalten, im Ganzen also einen Strom $2 i_1$, bei 3 qcm Oberfläche $3 i_1$ u. s. f. Dabei können die einzelnen Oberflächen nahe an einander gerückt werden oder auch zusammenhängen.

Ist also die Stromdichte i_1 bekannt, so muss die Stromstärke i für eine Oberfläche q sein:

$$i = i_1 q.$$

Die günstigste Stromdichte ist nicht constant für ein bestimmtes Metall, sondern hängt wesentlich ab von der Zusammensetzung des Bades. So kann man z. B. ganz andere Stromdichten anwenden für Kupferniederschläge aus saurer, als aus neutraler Kupfervitriollösung. Auch von der Concentration des Bades hängt die günstige Stromdichte ab.

Bis jetzt ist es rein Sache der Erfahrung, welche Stromdichten man in den verschiedenen Fällen anzuwenden hat. Wir kommen bei den praktischen Regeln für einzelne galvanoplastische Processe darauf später zurück.

Der Zusammenhang zwischen der Art des Niederschlages und der Stromdichte hängt offenbar, wie einige andere, bald zu besprechende Erscheinungen, mit der Geschwindigkeit der Wanderung der Ionen zusammen, mit der wir uns nun beschäftigen wollen.

Wanderung der Ionen. Wenn in einer Zersetzungszone z. B. Kupfervitriollösung zerlegt wird, so scheidet sich an der Kathode metallisches Kupfer aus. Besteht die Anode aus Kupfer, so löst das frei werdende Anion $\text{SO}_3 + \text{O}$ wieder ebensoviel Kupfer von der Anode, als an der Kathode ausgeschieden wird. Der Gesamtgehalt der Lösung an Kupfervitriol bleibt also ungeändert. In den einzelnen Schichten aber zwischen Anode und Kathode ist eine Aenderung des Gehaltes der Lösung vor sich gegangen. An der Kathode hat sich die Lösung verdünnt, an der Anode ist sie concentrirter geworden. Es hat also nicht allein ein Austausch der Atome bzw. Atomgruppen von Molekel zu Molekel stattgefunden, sondern es haben sich auch Molekel selbst verschoben. Die Ionen wandern nicht in demselben Aequivalentverhältnis durch die Lösung.

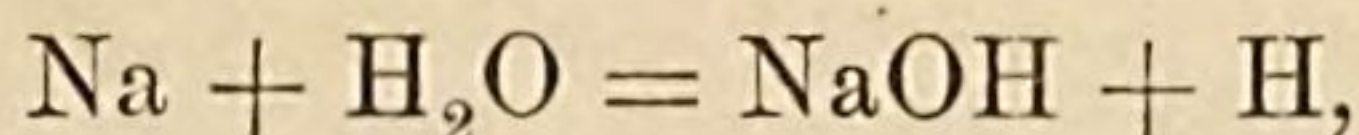
Für die Praxis können die durch den elektrischen Strom herbeigeführten Konzentrationsänderungen oft von Einfluss werden. Wenn z. B. Kupferniederschläge aus einer Kupfervitriollösung mit Kupferanode hergestellt werden sollen, und die Kupferlösung ist ziemlich concentrirt, so wird die Lösung an der Anode noch concentrirter, und zwar um so rascher, je grösser die Stromdichte ist. Das aus dem frei gewordenen Anion $\text{SO}_3 + \text{O}$ und dem Kupfer der Anode sich bildende Kupfersulfat CuSO_4 kann sich nicht mehr lösen und überzieht in feinen Krystallen die Anode. Die Krystallschicht bietet aber dem Durchgange des Stromes einen viel grösseren Leitungswiderstand dar, als eine gleich dicke Schicht der Lösung.

Wahrscheinlich ist auch den eintretenden Konzentrationsänderungen zuzuschreiben, dass bei der meist gebräuchlichen Art, Gegenstände mit einer Nickelschicht galvanisch zu überziehen, neben der Nickelabscheidung eine Wasserzersetzung eintritt. Die gewöhnlichen Nickelbäder bestehen aus einer ziemlich concentrirten Lösung von schwefelsaurem Nickel: NiSO_4 . Als Anode dient metallisches Nickel.

Den störenden Einflüssen der Konzentrationsänderungen sucht man häufig durch mechanische Bewegung der Badflüssigkeiten zu begegnen.

Sekundäre Erscheinungen. In vielen Fällen treten bei der Elektrolyse chemischer Verbindungen Erscheinungen auf, welche nicht direkt die Folge der elektrolytischen Zersetzung der betreffenden Verbindung sind, sondern erst durch einen zweiten, chemischen, Process hervorgerufen und deshalb als sekundär bezeichnet werden.

Bei der Zersetzung einer wässrigen Lösung von Chlornatrium wird zunächst diese Verbindung in ihre beiden Bestandteile, Chlor und Natrium, zerlegt. Im Moment der Entstehung wirkt das metallische Natrium sofort auf das Wasser und bildet damit Natriumhydroxyd und freien Wasserstoff:



oder, falls Quecksilberelektroden angewendet wurden, mit dem Metall der letzteren zunächst ein Amalgam.

Geschmolzenes Zinnchlorür SnCl_2 zerfällt durch den Strom in Zinn und Chlor; das abgeschiedene Chlor vereinigt sich aber sofort mit einem noch nicht zersetzten Teil der Verbindung zu Zinnchlorid SnCl_4 .

Bei der Zersetzung einer wässrigen Lösung von Kupferchlorid CuCl_2 entstehen primär Kupfer und Chlor; ersteres verbindet sich im Moment der Bildung mit noch unzersetzt vorhandenem Chlorid zu Kupferchlorür Cu_2Cl_2 .

Arsensaures Kalium K_3AsO_4 zerfällt primär in K_3 und AsO_4 ; aber das metallische Kalium wirkt in Folge der Bildung von Wasserstoff durch Zersetzung des Lösungswassers reducirend auf AsO_4 , und es entsteht daneben elementares Arsen.

Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Magnesiumsulfat mit einer positiven Elektrode aus Magnesiummetall bekleidet sich das letztere mit einer schwarzen Schicht von Suboxyd, indem der durch die Elektrolyse entwickelte Sauerstoff oxydirend wirkt. Dieses

Suboxyd oxydirt sich weiter zu Oxyd, wozu der Sauerstoff des Wassers verwendet und Wasserstoff an dem positiven Pole entwickelt wird.

Auf die sekundäre Einwirkung der frei werdenden Säure auf das ausgeschiedene Metall ist es auch zurückzuführen, dass Zink und andere in verdünnten Säuren lösliche Metalle aus den Lösungen ihrer Salze nicht ohne weiteres vollständig elektrolytisch ausgezogen werden können.

Elektrolyse geschmolzener Verbindungen. Die Elektrolyse geschmolzener Metallsalze findet vorzüglich zur Darstellung der schwer reducibaren Metalle Anwendung. Als Elektroden müssen solche Stoffe verwendet werden, welche mit dem reducirten Metall keine Legirung zu geben vermögen, am einfachsten im allgemeinen Elektroden aus Gaskohle.

Natrium, Kalium, Calcium können aus ihren Salzen nur durch Anwendung sehr dichter Ströme erhalten werden. Als negative Elektrode benützt man einen Graphitstab, welcher nur wenig in die geschmolzenen Verbindungen eintauchen darf. Als geeignete Salze erweisen sich die Chloride oder Cyanide, für Calcium ein Gemenge von Chlornatrium, Chlorstrontium und Salmiak, für Strontium eine Schmelze aus Chlorstrontium und Salmiak. Magnesium lässt sich am besten aus Chlormagnesium und schon durch Ströme von geringer Dichte erhalten, Blei aus seinen Salzen und Oxyden, Zinn am besten aus Zinnchlorür, Silber aus Chlorsilber, Zink aus dem Oxyd, Antimon aus der Schwefelverbindung etc.

Elektrolyse wässriger Lösungen. Nach früheren Anschauungen sollten die sich hierbei abspielenden Vorgänge sekundär sein, d. h. es sollte ein Metallsalz erst durch den primär entstehenden Wasserstoff zu Metall reducirt werden. Dem ist nicht so, es wird nur das Salz zersetzt, sekundär sind alle anderen Erscheinungen.

Die Salze zerfallen dabei in Metall, welches sich an dem negativen Pole abscheidet, und den mit dem Metall verbundenen Atomcomplex, welcher sekundäre Erscheinungen hervorruft.

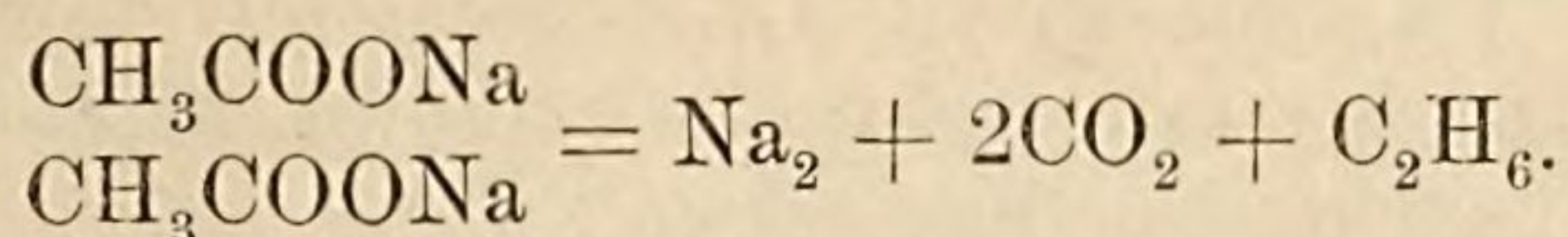
Die wässrigen Lösungen von Mineralsäuren liefern am +Pol den Säurerest, welcher bei den Haloidsäuren aus dem Halogen besteht, am —Pol Wasserstoff. Wenn Halogen auftritt, so vermag sich dasselbe geeigneten Falls mit dem Metall der Elektrode zu vereinigen. Bei den Sauerstoffsäuren geht der am +Pol auftretende Rest mit dem Wasser eine sekundäre Zersetzung ein, wie früher schon bei der Elektrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers erwähnt wurde.

Das Schwefelsäurehydrat entlässt bei 0° nur Wasserstoff und Sauerstoff, bei gesteigerter Temperatur wird an dem —Pol auch durch Reduktion entstehender Schwefel abgeschieden.

Concentrirte Salpetersäure giebt an dem +Pol Sauerstoff, am —Pol NO; mit Wasser verdünnt giebt sie am —Pol Wasserstoff, und zwar um so mehr, je verdünnter die Säure. Je nach der Concentration wird der entstehende Wasserstoff ganz oder zum Theil zur Reduktion der Säure zu Ammoniak verbraucht. Rauchende Salpetersäure giebt anfangs am +Pol Salpetersäure, aus der Untersalpetersäure entstehend, am —Pol Ammoniak.

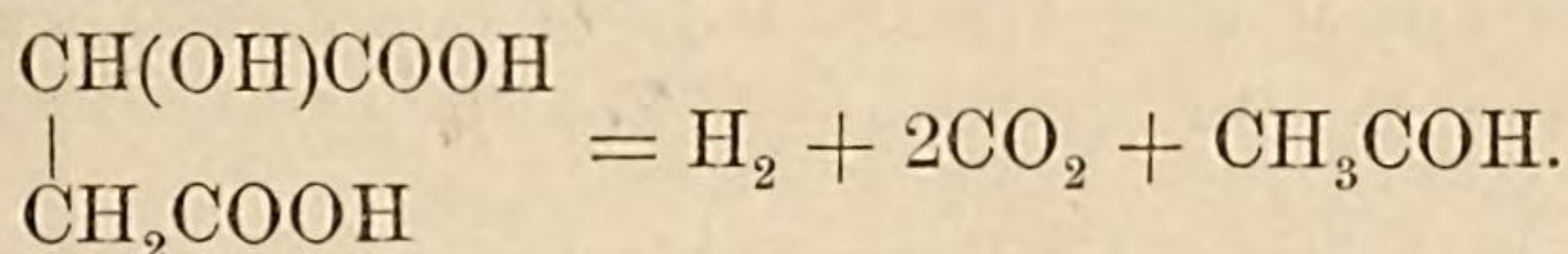
Bei der Elektrolyse organischer Säuren und ihrer Salze in wässriger Lösung wird am —Pol Wasserstoff oder das Metall abgeschieden, welches geeigneten Falls das Wasser zersetzt. Der Säurerest wird am +Pol auftreten und dort in einfachere Bestandteile, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe u. s. w. zerfallen, oder ebenfalls das Wasser zersetzen. Dabei auftretender Wasserstoff und Sauerstoff vermögen dann Reduction oder Oxydation der betreffenden Säure zu bewirken.

So zerfällt das essigsaure Natrium hauptsächlich einerseits in Metall, resp. Natriumhydroxyd und Wasserstoff, andererseits in Aether und Kohlensäure:



Daneben entstehen Essigsäure, Aethylen, Ameisensäure und deren Methylester.

In gleicher Weise entstehen aus der Aepfelsäure Wasserstoff, Kohlensäure und Acetaldehyd:



Kohlensaures Natrium Na_2CO_3 zerlegt sich in Na und NaCO_3 ; das erstere setzt sich mit dem Wasser zu NaOH und H um, das letztere (2NaCO_3) zerfällt sehr wahrscheinlich in $2\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{O}$, unter Freiwerden von Sauerstoff, während 2CO_2 und Na_2O sich mit den Elementen des Wassers zu 2HNaCO_3 , d. i. saures kohlensaures Natrium, vereinigen.

Saures kohlensaures Natrium HNaCO_3 zerlegt sich bei der Elektrolyse in Na und HCO_3 ; letztere Gruppe (2HCO_3) zerfällt dann in $2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

Bemerkenswert ist die Farbstoffbildung bei der Elektrolyse wässriger Lösungen von Salzen aromatischer Basen. So entsteht aus salzsaurem Anilin an dem +Pol durch Oxydation Anilinschwarz. Toluidinsalze geben daselbst einen braunen Absatz, Diphenylamin u. a. eine blaue, Naphtylaminsalze eine violette Farbe.

Bindungs- und Zerlegungsarbeit in Elektrolyten. Wenn zwei chemisch einfache oder auch zusammengesetzte Körper unter gewöhnlichen chemischen Reaktionsverhältnissen mit einander in Verbindung treten, so wird bei diesem Vorgange Wärme frei. Diese Wärme kann Arbeit leisten. So wird z. B. die chemische Wärme, die bei der chemischen Vereinigung, Verbrennung, von Gasen erzeugt wird, in den Gaskraftmaschinen zu Arbeitsleistungen verwendet.

Die zusammengesetzteren Körper besitzen nicht mehr dieselbe Fähigkeit, bei weiterer Vereinigung Wärme zu entwickeln, und somit Arbeit zu leisten, als die einfacheren. Man sagt deshalb auch: die Körper sind bei ihrer Vereinigung aus einem Zustande höherer potentieller Energie, d. h. der Fähigkeit, Arbeit nach aussen abzugeben, in einen Zustand niedriger potentieller Energie übergegangen.

Wir wählen als Beispiel die Verbrennung von Kohlenstoff in Sauerstoff. Bei vollständiger Verbrennung giebt eine gewisse Menge

Kohlenstoff eine ganz bestimmte Menge Kohlensäure und es entwickelt sich eine bestimmte Wärmemenge. Diese Wärme wird in Dampfmaschinen zur Erzeugung mechanischer Arbeit benützt.

Ist die Verbrennung des Kohlenstoffs eine unvollständige, so entsteht Kohlenoxydgas. Das Kohlenoxydgas kann weiter zu Kohlensäure verbrannt werden, aber es entwickelt sich nicht mehr ebensoviel Wärme, als wenn der Kohlenstoff direkt zu Kohlensäure verbrennt. Misst man aber die Wärmemenge, die bei Process 1 entwickelt wird: Kohlenstoff C + Sauerstoff O_2 zu Kohlensäure und ebenso die einzelnen Wärmemengen bei Process 2: a) Kohlenstoff C + Sauerstoff O zu Kohlenoxyd CO, b) Kohlenoxyd CO + Sauerstoff O zu Kohlensäure CO_2 , so findet man, dass im zweiten Falle die Summe der Wärmemengen gleich ist der Wärmemenge im ersten Falle.

Es gilt der wichtige Satz:

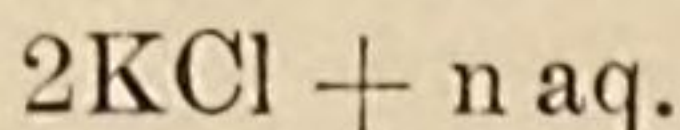
Wenn bestimmte Mengen zweier oder mehrerer Körper sich chemisch vereinigen, so entsteht eine ganz bestimmte Wärmemenge. Die entwickelte Wärmemenge hängt nur ab von dem Anfangs- und Endzustande, in dem sich die Körper befinden, nicht von dem Wege, auf dem die Verbindung entsteht.

Als Beispiel diene die Entstehung einer Lösung von Chlorkalium in Wasser:

1. Weg: Man verbrennt 2 Atomgewichte Kalium in 2 Atomgewichten Chlor. Ferner: Man verbrennt 2n Atomgewichte Wasserstoff und n Atomgewichte Sauerstoff zu Wasser. Endlich lösen wir das Chlorkalium in dem Wasser.

2. Weg: Man verbrennt 2 Atomgewichte Kalium in 1 Atomgewicht Sauerstoff zu Kaliumoxyd. Ferner verbrennt man 2 Atomgewichte Chlor mit 2 Atomgewichten Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. Weiter verbrennt man $2(n-1)$ Atomgewichte Wasserstoff mit $n-1$ Atomgewichten Sauerstoff zu Wasser. Das Kaliumoxyd werde in dem Wasser gelöst und endlich der Chlorwasserstoff hinzugefügt.

In beiden Fällen ist das Endergebnis:



Misst man die Wärmemengen, die bei den einzelnen Vorgängen entstehen, und addirt sie jedesmal, so findet man, dass die Summe für beide Wege der Vereinigung dieselbe ist.

Bezieht man die bei der Vereinigung erzeugte Wärmemenge einer chemischen Verbindung auf ihr Verbindungsgewicht, so nennt man sie ihre Wärmetönung. Durch passende Schreibweise der chemischen Zeichen deutet man die Entstehung der Verbindung an.

Z. B. 2 g Wasserstoff vereinigen sich mit 15,96 g Sauerstoff zu 17,96 g Wasser. Bei der Vereinigung werden 68 000 g-Kalorien erzeugt, d. h. die erzeugte Wärmemenge ist so gross, dass 68 000 g Wasser von 0° auf 1° C. erwärmt werden könnten. Oder: 2 kg Wasserstoff + 15,96 kg Sauerstoff geben 17,96 kg Wasser. Es werden dabei 68 000 kg-Kalorien erzeugt. Die Wärmetönung des Wassers ist somit 68 000.

Wird eine chemische Verbindung elektrolytisch zerlegt, so müssen die Bestandteile, die Ionen, aus einem Zustande niederer potentieller

Energie in einen anderen höherer potentieller Energie übergeführt werden. Würde man die Bestandteile sich wiederum vereinigen lassen, so würde wieder Wärme entstehen, d. h. Arbeit frei werden. Man könnte diesen Kreisprocess beliebig oft wiederholen. Es ist nun klar, dass einer Verbindung bei der Elektrolyse Arbeit zugeführt werden muss, und zwar muss der Betrag der zugeführten elektrischen Arbeit genau gleich der frei werdenden Wärmearbeit sein. Es ist dies eine einfache Folgerung aus dem Gesetz der Erhaltung der Energie. Man würde sonst ins Unbegrenzte Arbeit aus Nichts erzeugen können. Für die elektrolytische Zerlegung einer Verbindung in seine Ionen gilt demnach der wichtige Satz:

Bei der Elektrolyse einer Verbindung in seine Bestandteile muss dem Elektrolyten eine elektrische Arbeitsmenge zugeführt werden, die genau äquivalent ist der Wärmearbeit, welche bei der chemischen Bindung eben derselben Bestandteile frei wird.

Es werde das Molekulargewicht nach Grammen gemessen, d. h. wir verbinden mit dem Molekulargewicht für den Augenblick die Vorstellung, dass wir soviel Gramm einer chemischen Verbindung hätten, als der Summe der Atomgewichte ihrer Elemente entspricht, z. B. 17,96 g Wasser = 2 g Wasserstoff + 15,96 g Sauerstoff. Es drückt dann die Wärmetönung eine Anzahl Grammkalorien aus.

Für das Molekulargewicht irgend einer chemischen Verbindung sei die elektrische Zerlegung in ihre Ionen bekannt und die Wärmearbeit, die bei ihrer Bindung entstehen würde, sei W . Für die elektrolytische Zerlegung dieses Molekulargewichtes müssen wir demselben eine äquivalente elektrische Arbeit zuführen. Messen wir letztere nach Volt-Coulomb, und ist Q die zugeführte Elektrizitätsmenge, E die Spannung, so muss nach vorigem Satze die zugeführte elektrische Energie QE 4,164mal so gross sein als die Anzahl Kalorien A .

Nach dem Faraday'schen Gesetze ist die Elektrizitätsmenge, die ein elektrochemisches Molekül zerlegt, für alle Verbindungen constant, und das elektrochemische Molekel ist gleich dem chemischen Molekel durch die Anzahl der Affinitäten. Die Elektrizitätsmenge Q zur Zerlegung des Molekulargewichtes wird also für irgend eine chemische Verbindung werden gleich der Elektrizitätsmenge für ein elektrochemisches Molekulargewicht mal der Anzahl der Affinitäten.

Bezeichnen wir wieder mit ν die Anzahl der gelösten Affinitäten, mit Q_1 ferner die Elektrizitätsmenge der Zerlegung eines elektrochemischen Molekulargewichtes, so ist:

$$Q = \nu \cdot Q_1.$$

Nun ist aber das elektrochemische Aequivalent des einwertigen Wasserstoffs

$$0,010411 \text{ mg} = 0,000010411 \text{ g}$$

und sein Aequivalentgewicht gleich 1. Es ist also die Elektrizitätsmenge

$$Q_1 = \frac{1}{0,000010411} \text{ Coulomb} = 96\,052 \text{ Coulomb},$$

also die Elektrizitätsmenge der Zerlegung des Molekulargewichtes wird:

$$Q = \nu \cdot 96\,052 \text{ Coulomb}.$$

Die Gleichung für die Zerlegungsarbeit wird demnach:

$$\nu \cdot 96\,052 \cdot E = 4,164 A \text{ oder}$$

$$E = \frac{4,164 W}{\nu \cdot 96\,052} = \frac{1}{23\,067} \cdot \frac{W}{\nu}.$$

Diese Formel drückt den Satz aus:

Zur dauernden elektrolytischen Zerlegung einer chemischen Verbindung ist eine bestimmte Spannung erforderlich, die sich berechnet aus der Wärmetönung, dividirt durch die Anzahl der gelösten Affinitäten, das Wärmeäquivalent der Elektrizität und die Elektrizitätsmenge der Zerlegung eines elektrochemischen Molekels. Oder die elektromotorische Kraft der Zerlegung ist gleich 4,164mal der Bindungswärme für 1 g und dem elektrochemischen Aequivalent eines Bestandtheils.

In der folgenden Tabelle sind für einige wichtigere Verbindungen die Wärmetönungen aufgeführt und die elektromotorische Kraft der Zerlegung. Die elektrolytische Zerlegung in Ionen ist durch die Schreibweise leicht verständlich angedeutet.

Verbindung.	Entstehung.	Gelöste Valenzen.	Wärmetönung.	Elektromotorische Kraft.
-------------	-------------	-------------------	--------------	--------------------------

Metalloide.

W a s s e r s t o f f.

HCl	H, Cl	1	22000	0,95376
HBr	H, Br	1	8440	0,36589
HJ	H, J	1	—6040	—0,26185
H ₂ O	H ₂ , O	2	68360	1,4818
H ₂ S	H ₂ , S	2	4740	0,10372
H ₃ N	H ₃ , N	3	11890	0,17182
H ₂ O ₂ aq.	H ₂ O, O, aq.	2	—23060	—0,49985

C h l o r.

HCl	H, Cl	1	22000	0,95375
JCl	J, Cl	1	5830	0,25274
JCl ₃	J, Cl ₃	3	21490	0,31054
HCl aq.	H, Cl, aq.	1	39315	1,7044
Cl ₂ O aq.	Cl ₂ , O, aq.	2	—8490	—0,18403
ClO ₃ H aq.	ClOH aq., O ₂	4	—5990	—0,06492
ClO ₃ K aq.	ClOK aq., O ₂	4	—2210	—0,02395

B r o m.

HBr	H, Br	1	8440	0,36589
HBr, aq.	H, Br, aq.	1	28380	1,23032

Verbindung.	Entstehung.	Gelöste Valenzen.	Wärmetönung.	Elektro- motorische Kraft.
-------------	-------------	-------------------	--------------	-------------------------------

J o d.

HJ	H, J	1	— 6040	— 0,26185
HJ aq.	H, J, aq.	1	13170	0,57095

S c h w e f e l.

H ₂ S	H ₂ , S	2	4740	0,10374
H ₂ S aq.	H ₂ , S, aq.	2	9300	0,2016
SO ₂ aq.	S, O ₂ , aq.	4	78780	0,8538
H ₂ SO ₄	SO ₂ , O, H ₂ O	2	53480	1,1592
H ₂ SO ₄	SO ₃ , H ₂ O	1	21320	0,9243
SO ₃ aq.	SO ₂ , O, aq.	2	71330	1,5461
SO ₃ aq.	SO ₂ aq., O	2	63630	1,3792
SO ₃ aq.	SO ₃ , aq.	—	39170	—

S t i c k s t o f f.

NH ₃	N, H ₃	3	11890	0,17182
NH ₃ aq.	N, H ₃ , aq.	3	20320	0,29362
N ₂ O ₃ aq.	N ₂ O ₂ , O, aq.	2	36330	0,7875
N ₂ O ₅ aq.	N ₂ O ₂ , O ₃ , aq.	4	72970	0,79084
N ₂ O ₅ aq.	N ₂ O ₄ , O, aq.	2	33830	0,7333
2HNO ₃	N ₂ O ₄ , O, H ₂ O	2	18770	0,40685
HNO ₃ aq.	NO ₂ H aq., O	2	18320	0,39711

P h o s p h o r.

H ₃ PO ₄ aq.	H ₃ PO ₄ , aq.	—	2690 kryst.	—
H ₃ PO ₄ aq.	H ₃ PO ₄ , aq.	—	5210 geschm.	—

K o h l e n s t o f f.

CO	C, O	2	29000	0,6286
CO ₂	C, O ₂	4	96960	1,0508
CO ₂	CO, O	2	73840	1,6005

Metalle.

C h l o r v e r b i n d u n g e n.

K ₂ Cl ₂	K ₂ , Cl ₂	2	211220	4,5883
K ₂ Cl ₂	K ₂ , Cl ₂	2	202340	4,386
			in wässr. Lösung.	
Na ₂ Cl ₂	Na ₂ , Cl ₂	2	195380	4,235
Na ₂ Cl ₂	Na ₂ , Cl ₂	2	193020	4,1835
			in wässr. Lösung.	

4,1835
3,3654
0,8181
1,48
3,2885

Verbindung.	Entstehung.	Gelöste Valenzen.	Wärmetönung.	Elektro-motorische Kraft.
MgCl ₂	Mg, Cl ₂	2	151010	3,2733
MgCl ₂	Mg, Cl ₂	2	186930	4,052
			in wässr. Lösung.	
MgCl ₂ , 6H ₂ O	Mg, Cl ₂ , 6H ₂ O	2	183980	3,988
MgCl ₂ , 6H ₂ O	Mg, Cl ₂ , 6H ₂ O	2	186930	4,052
			in wässr. Lösung.	
BaCl ₂	Ba, Cl ₂	2	194740	4,2212
BaCl ₂	Ba, Cl ₂	2	196810	4,2661
			in wässr. Lösung.	
BaCl ₂ , 2H ₂ O	Ba, Cl ₂ , 2H ₂ O	2	201740	4,373
BaCl ₂ , 2H ₂ O	Ba, Cl ₂ , 2H ₂ O	2	196810	4,2661
			in wässr. Lösung.	
SrCl ₂	Sr, Cl ₂	2	184550	4,0003
SrCl ₂	Sr, Cl ₂	2	195690	4,2418
			in wässr. Lösung.	
SrCl ₂ , 6H ₂ O	Sr, Cl ₂ , 6H ₂ O	2	203190	4,4043
SrCl ₂ , 6H ₂ O	Sr, Cl ₂ , 6H ₂ O	2	195690	4,2418
			in wässr. Lösung.	
X CaCl ₂	Ca, Cl ₂	2	169820	3,681
CaCl ₂	Ca, Cl ₂	2	187230	4,0585
			in wässr. Lösung.	
X CaCl ₂ , 6H ₂ O	Ca, Cl ₂ , 6H ₂ O	2	191980	4,1614
CaCl ₂ , 6H ₂ O	Ca, Cl ₂ , 6H ₂ O	2	187230	4,0585
			in wässr. Lösung.	
MnCl ₂	Mn, Cl ₂	2	111990	2,4275
MnCl ₂	Mn, Cl ₂	2	128000	2,7745
			in wässr. Lösung.	
MnCl ₂ , 4H ₂ O	Mn, Cl ₂ , 4H ₂ O	2	126460	2,7411
MnCl ₂ , 4H ₂ O	Mn, Cl ₂ , 4H ₂ O	2	128000	2,7745
			in wässr. Lösung.	
ZnCl ₂	Zn, Cl ₂	2	97210	2,1072
ZnCl ₂	Zn, Cl ₂	2	112840	2,4459
			in wässr. Lösung.	
CdCl ₂	Cd, Cl ₂	2	93240	2,021
CdCl ₂	Cd, Cl ₂	2	96250	2,0863
			in wässr. Lösung.	
CdCl ₂ , 2H ₂ O	Cd, Cl ₂ , 2H ₂ O	2	95490	2,0698
CdCl ₂ , 2H ₂ O	Cd, Cl ₂ , 2H ₂ O	2	96250	2,0863
			in wässr. Lösung.	
FeCl ₂	Fe, Cl ₂	2	82050	1,7785
FeCl ₂	Fe, Cl ₂	2	99950	2,1665
			in wässr. Lösung.	
FeCl ₂ , 4H ₂ O	Fe, Cl ₂ , 4H ₂ O	2	97200	2,107
FeCl ₂ , 4H ₂ O	Fe, Cl ₂ , 4H ₂ O	2	99950	2,1665
			in wässr. Lösung.	

Verbindung.	Entstehung.	Gelöste Valenzen.	Wärmetönung.	Elektro-motorische Kraft.
Fe_2Cl_6	Fe_2, Cl_6	6	192080	1,3878
CoCl_2	Co, Cl_2	2	76480	1,6578
CoCl_2	Co, Cl_2	2	94820	2,0552
			in wässr. Lösung.	
$\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}, \text{Cl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	2	97670	2,1171
$\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}, \text{Cl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	2	94820	2,0552
			in wässr. Lösung.	
NiCl_2	Ni, Cl_2	2	74530	1,6155
NiCl_2	Ni, Cl_2	2	93700	2,031
			in wässr. Lösung.	
$\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}, \text{Cl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	2	94860	2,0562
$\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}, \text{Cl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	2	93700	2,031
			in wässr. Lösung.	
Cu_2Cl_2	Cu_2, Cl_2	2	65750	1,4252
CuCl_2	Cu, Cl_2	2	51630	1,1191
CuCl_2	Cu, Cl_2	2	62710	1,3593
			in wässr. Lösung.	
$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}, \text{Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2	58500	1,268
$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}, \text{Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2	62710	1,3593
			in wässr. Lösung.	
PbCl_2	Pb, Cl_2	2	82770	1,7942
PbCl_2	Pb, Cl_2	2	75970	1,6467
			in wässr. Lösung.	
Hg_2Cl_2	Hg_2, Cl_2	2	82550	1,7894
HgCl_2	Hg, Cl_2	2	63160	1,369
HgCl_2	Hg, Cl_2	2	59860	1,2975
			in wässr. Lösung.	
$\text{HgCl}_2, 2\text{KCl}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Hg}, \text{Cl}_2, 2\text{KCl}, \text{H}_2\text{O}$	2	69290	1,502
$\text{HgCl}_2, 2\text{KCl}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Hg}, \text{Cl}_2, 2\text{KCl}, \text{H}_2\text{O}$	2	52900	1,1467
			in wässr. Lösung.	
Ag_2Cl_2	Ag_2, Cl_2	2	58760	1,2737
Au_2Cl_2	Au_2, Cl_2	2	11620	0,25288
AuCl_3	Au, Cl_3	3	22820	0,32976
AuCl_3	Au, Cl_3	3	27270	0,39406
			in wässr. Lösung.	
$\text{AuCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Au}, \text{Cl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	3	28960	0,41849
$\text{AuCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Au}, \text{Cl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	3	27270	0,39406
			in wässr. Lösung.	
SnCl_2	Sn, Cl_2	2	80790	1,7512
SnCl_2	Sn, Cl_2	2	81140	1,7588
			in wässr. Lösung.	
$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}, \text{Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2	86560	1,8763
$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}, \text{Cl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2	81140	1,7588
			in wässr. Lösung.	

Verbindung.	Entstehung.	Gelöste Valenzen.	Wärmetönung.	Elektromotorische Kraft.
$\text{SnCl}_2, 2\text{KCl}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}, \text{Cl}_2, 2\text{KCl}, \text{H}_2\text{O}$	2	85 680	1,8572
$\text{SnCl}_2, 2\text{KCl}, \text{H}_2\text{O}$	$\text{Sn}, \text{Cl}_2, 2\text{KCl}, \text{H}_2\text{O}$	2	72 260	1,5663
			in wässr. Lösung.	
SnCl_4	Sn, Cl_4	4	127 250	1,3791
SnCl_4	Sn, Cl_4	4	157 170	1,7034
			in wässr. Lösung.	
$\text{SnCl}_4, 2\text{KCl}$	$\text{Sn}, \text{Cl}_4, 2\text{KCl}$	4	151 400	1,6409
$\text{SnCl}_4, 2\text{KCl}$	$\text{Sn}, \text{Cl}_4, 2\text{KCl}$	4	148 020	1,6042
			in wässr. Lösung.	

Bromverbindungen.

K_2Br_2	K_2, Br_2	2	190 620	4,132
K_2Br_2	K_2, Br_2	2	180 460	3,9116
			in wässr. Lösung.	
Na_2Br_2	Na_2, Br_2	2	171 540	3,7138
Na_2Br_2	Na_2, Br_2	2	171 160	3,710
			in wässr. Lösung.	
$\text{Na}_2\text{Br}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2, \text{Br}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	2	180 580	3,9143
$\text{Na}_2\text{Br}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2, \text{Br}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	2	171 160	3,710
			in wässr. Lösung.	

Jodverbindungen.

K_2J_2	K_2, J_2	2	160 260	3,4738
K_2J_2	K_2, J_2	2	150 040	3,2523
			in wässr. Lösung.	
Na_2J_2	Na_2, J_2	2	138 160	2,9947
Na_2J_2	Na_2, J_2	2	140 600	3,0477
			in wässr. Lösung.	
$\text{Na}_2\text{J}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2, \text{J}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	2	148 620	3,2215
$\text{Na}_2\text{J}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2, \text{J}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	2	140 600	3,0477
			in wässr. Lösung.	
Cu_2J_2	Cu_2, J_2	2	32 520	0,7049
PbJ_2	Pb, J_2	2	39 800	0,8627
Ag_2J_2	Ag_2, J_2	2	27 600	0,60173
Au_2J_2	Au_2, J_2	2	— 11 040	— 0,2393

Cyanverbindungen.

K_2Cy_2	K_2, Cy_2	2	130 700	2,833
K_2Cy_2	K_2, Cy_2	2	124 680	2,7025
			in wässr. Lösung.	
ZnCy_2	Zn, Cy_2	2	53 400	1,1575
Ag_2Cy_2	Ag_2, Cy_2	2	2 790	0,06048
$\text{Ag}_2\text{Cy}_2, 2\text{KCyaq.}$	$\text{Ag}_2, \text{Cy}_2, 2\text{KCyaq.}$	2	15 780	0,34205

Verbindung.	Entstehung.	Gelöste Valenzen.	Wärmetönung.	Elektromotorische Kraft.
-------------	-------------	-------------------	--------------	--------------------------

Oxyde und Oxydhydrate.

K_2O aq.	$K_2, O, aq.$	2	164 560	3,567
Na_2O aq.	$Na_2, O, aq.$	2	155 260	3,3654
Li_2O aq.	$Li_2, O, aq.$	2	166 520	3,6095
BaO aq.	$Ba, O, aq.$	2	158 760?	3,4413
SrO aq.	$Sr, O, aq.$	2	157 780	3,420
CaO aq.	$Ca, O, aq.$	2	149 260	3,2353 -
Na_2O	Na_2, O	2	997 60?	2,1624
Hg_2O	Hg_2, O	2	42 200	0,9147
Cu_2O	Cu_2, O	2	40 810	0,8846
Ag_2O	Ag_2, O	2	5 900	0,12789
BaO	Ba, O	2	124 240?	2,7557
SrO	Sr, O	2	128 440	2,784
CaO	Ca, O	2	130 930	2,8387 -
PbO	Pb, O	2	50 300	1,0903
PbO_2	PbO, O	2	12 140	0,26315
CuO	Cu, O	2	37 160	0,8055
HgO	Hg, O	2	30 670	0,6648

Schwefelverbindungen.

MnS, yH_2O	Mn, S, yH_2O	—	46 400	—
ZnS, yH_2O	Zn, S, yH_2O	—	41 580	—
CdS, yH_2O	Cd, S, yH_2O	—	34 360	—
FeS, yH_2O	Fe, S, yH_2O	—	23 780	—
CoS, yH_2O	Co, S, yH_2O	—	21 740	—
NiS, yH_2O	Ni, S, yH_2O	—	19 400	—
PbS	Pb, S	2	20 430	0,44284
Cu_2S	Cu_2, S	2	20 270	0,43937
CuS	Cu, S	2	—	—
HgS	Hg, S	2	16 890	0,36611
Ag_2S	Ag_2, S	2	5 340	0,11575

Bildung von Nitraten nach der Formel: R, O_2, N_2O_4 .

$2AgNO_3$	Ag_2, O_2, N_2O_4	—	61 490	—
$Pb(NO_3)_2$	Pb, O_2, N_2O_4	—	109 470	—
$Cu(NO_3)_2, 6H_2O$	$Cu, O_2, N_2O_4, 6H_2O$	—	96 950	—

Bildung von Sulfaten.

$CoSO_4$ aq.	Co, O, SO_3 aq.	—	88 070	—
$NiSO_4$ aq.	Ni, O, SO_3 aq.	—	86 950	—
$PbSO_4$ aq.	Pb, O, SO_3 aq.	—	73 800	—

Verbindung.	Entstehung.	Gelöste Valenzen.	Wärmetönung.	Elektro-motorische Kraft.
$\text{CuSO}_4 \text{ aq.}$	$\text{Cu, O, SO}_3 \text{ aq.}$	—	55 960	—
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \text{ aq.}$	$\text{Ag}_2, \text{O, SO}_3 \text{ aq.}$	—	20 390	—
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ aq.}$	$\text{Al}^{2/3}, \text{O, SO}_3 \text{ aq.}$	—	150 630	—
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ aq.}$	$\text{Fe}^{2/3}, \text{O, SO}_3 \text{ aq.}$	—	74 990	—

Bildung von Nitraten in wässriger Lösung nach der Formel: $\text{R, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$

$2 \text{KNO}_3 \text{ aq.}$	$\text{K}_2, \text{O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	192 100	—
$2 \text{NaNO}_3 \text{ aq.}$	$\text{Na}_2, \text{O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	182 620	—
$2 \text{LiNO}_3 \text{ aq.}$	$\text{Li}_2, \text{O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	194 010	—
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Ba, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	187 020?	—
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Sr, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	185 410	—
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Ca, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	177 160	—
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Mg, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	176 480	—
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Zn, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	102 510	—
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Fe, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	89 670	—
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Cd, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	86 000	—
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Co, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	84 540	—
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Ni, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	83 420	—
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Pb, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	68 070	—
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Cu, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	52 410	—
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Hg}_2, \text{O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	47 990	—
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \text{ aq.}$	$\text{Hg, O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	37 070	—
$2 \text{AgNO}_3 \text{ aq.}$	$\text{Ag}_2, \text{O, N}_2\text{O}_5 \text{ aq.}$	—	16 780	—

Bildung von Carbonaten nach der Formel: R, O, CO_2 .

PbCO_3	$ \text{Pb, O, CO}_2$	—	72 880	—
-----------------	-----------------------	---	--------	---

Doppelsalze.

$\text{MgSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$	$ \text{MgSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$	—	3 300	—
$\text{ZnSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$	$ \text{ZnSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$	—	4 140	—
$\text{CuSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$	$ \text{CuSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$	—	20	—
$\text{MnSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$	$ \text{MnSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$	—	990	—
$\text{MgSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	$ \text{MgSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	—	23 920	—
$\text{ZnSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	$ \text{ZnSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	—	23 950	—
$\text{CuSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	$ \text{CuSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	—	22 990	—
$\text{MnSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$	$ \text{MnSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$	—	13 810	—
$\text{HgCl}_2, 2\text{KCl, H}_2\text{O}$	$ \text{HgCl}_2, 2\text{KCl, H}_2\text{O}$	—	6 130	—
$\text{HgBr}_2, 2\text{KBr}$	$ \text{HgBr}_2, 2\text{KBr}$	—	1 230	—
$\text{HgJ}_2, 2\text{KBr}$	$ \text{HgJ}_2, 2\text{KBr}$	—	3 040	—
$\text{SnCl}_4, 2\text{KCl}$	$ \text{SnCl}_4, 2\text{KCl}$	—	24 160	—
$\text{SnCl}_2, 2\text{KCl, H}_2\text{O}$	$ \text{SnCl}_2, 2\text{KCl, H}_2\text{O}$	—	4 890	—

Galvanische Polarisation. Wenn die Ionen aus einer chemischen Verbindung abgeschieden sind und an den Elektroden haften bleiben, so können sie wieder zu der ursprünglichen Verbindung zusammentreten. Die Vereinigung würde wieder von einem Freiwerden von Arbeit begleitet sein. Diese Arbeit kann als Wärme- oder als elektrische Arbeit auftreten. In letzterem Falle wirken die Ionen elektromotorisch. Wird die Zersetzungszone zu einem galvanischen Schliessungskreis geschlossen, so entsteht ein Strom. Man nennt diesen Strom dann den Polarisationsstrom und die wirkende elektromotorische Kraft kurzweg die galvanische Polarisation der Elektroden.

Die Polarisation wächst zuerst mit der Zeit der Stromdurchleitung. Sind die Elektroden ganz mit den Ionen belegt, oder bei gasförmigen Ionen von ihnen durchdrungen, so hat die Polarisation ihr Maximum erreicht. Würden die Ionen sich wieder zu dem Elektrolyten vereinigen, so würde für ein Molekulargewicht wieder genau dieselbe Arbeitsmenge frei werden, wie zur elektrolytischen Zerlegung erforderlich war. Führt man dieselbe Rechnung durch, wie vorher, so findet man, wenn Δ das Maximum der Polarisation bedeutet:

$$\Delta = \frac{4,164}{96\,052} \frac{A}{\nu} = \frac{1}{23\,067} \cdot \frac{A}{\nu}$$

d. h. das Maximum der Polarisation ist gleich der elektromotorischen Kraft der Zerlegung des Elektrolyten.

Voraussetzung für die Berechnung der elektromotorischen Kraft der Zerlegung wie des Maximums der Polarisation ist immer, dass die Anfangs- und Endzustände der Prozesse einander genau entsprechen.

Gesamtarbeit elektrolytischer Prozesse. Eine elektrische Arbeit setzt sich zusammen aus der Spannung, der Stromstärke und der Zeit. Wird also mit einer Stromstärke I eine Zeit t hindurch ein elektrolytischer Process betrieben, bei dem die elektromotorische Kraft der Zerlegung E ist, so ist die auf die Zerlegung verwendete Arbeit A_1 :

$$A_1 = E \cdot I \cdot t.$$

Der Zersetzungszone kommt aber ein Widerstand zu, in dem Wärmearbeit verrichtet wird, sog. Joule'sche Wärme, gleichwie in Metallen. Bedeutet W den Widerstand der Zelle, so ist die Wärmearbeit A_2 , elektrisch gemessen:

$$A_2 = I^2 \cdot W \cdot t$$

Insgesamt muss also in der Zelle eine Arbeit A geleistet werden:

$$A = A_1 + A_2 = E \cdot I \cdot t + I^2 \cdot W \cdot t.$$

Die Spannung Δ , die am Bade wirken muss, damit die Stromstärke I darin vorhanden ist, wird also

$$\Delta = E + I W$$

Würde man den Widerstand W_s der Zersetzungszone bestimmen aus der Spannung Δ und der dabei vorhandenen Stromstärke, so bekäme man:

$$W_s = \frac{\Delta}{I} = \frac{E}{I} + W.$$

Man nennt W_s , bestimmt aus Spannung durch Stromstärke, den scheinbaren Widerstand der Zelle, im Gegensatz zu dem wahren Widerstande W .

Man misst den wahren Widerstand von Elektrolyten nach der Methode der Wheatstone'schen Brücke unter Zuhilfenahme von Wechselströmen, aus dem Grunde, weil bei genügend raschem Polwechsel von keiner Elektrode Ionen abgeschieden werden, also keine Zerlegungs-, sondern nur Wärmearbeit geleistet wird.

Der scheinbare Widerstand ist von der Stromstärke abhängig, während der wahre Widerstand davon unabhängig ist.

Für die Kostenberechnung bei Metallgewinnungs-Processen ist es wichtig, die Arbeit für die Gewichtseinheit des gewonnenen Metalls zu kennen. Wird in der Zeit t die Gewichtsmenge G gewonnen, so ist die elektrische Arbeit für die Gewichtseinheit:

$$\frac{A}{G} = \frac{(E + IW)It}{G}.$$

Werden in dem Bade nicht durch secundäre Processe wieder Teile des niedergeschlagenen Metalls gelöst, d. h. entspricht die Gewichtsmenge G dem Faraday'schen Gesetze:

$$G = g \cdot I \cdot t,$$

so wird die Arbeit für die Gewichtseinheit:

$$\frac{A}{G} = \frac{(E + IW)}{g}.$$

Durch die gewünschte Art des Niederschlages ist die anzuwendende Stromdichte innerhalb gewisser Grenzen vielfach vorgeschrieben. Bei Projektirung einer elektrolytischen Anlage soll aber ein möglichst wirtschaftlicher Betrieb vorgesehen werden. Es ist nun klar nach vorigen Formeln, dass die Betriebskosten für die Gewichtseinheit um so geringer werden, mit je geringerer Stromdichte gearbeitet wird. Mit Verringerung der Stromdichte wachsen aber die Kosten für die Bäderanlage. Der wirtschaftlichste Betrieb wird offenbar dann erreicht, wenn die Summe der Verzinsung, Erneuerung und Amortisation der Bäderanlage einerseits und der Betriebskosten andererseits für die Gewichtseinheit des zu gewinnenden Materials ein Minimum wird.

Es sei die Quote für Verzinsung, Erneuerung und Amortisation p Procent und für das Quadratdecimeter Elektrodenoberfläche die Bäderkosten P . Die Elektrodenoberfläche bezeichnen wir mit Q , während die Elektrodenentfernung gegeben $= l$ sei. Π sei der mittlere Preis für eine Pferdestärke vom Bade einschliesslich der Verluste während des Betriebsjahres von t Arbeitsstunden. In einer Ampère-Stunde mögen G kg gewonnen werden, a sei der spezifische Widerstand der Elektrolyten, wenn 1 qdcm die Einheit des Querschnittes ist, i_1 die Stromdichte (Amp. pro qdcm).

Die jährliche Verzinsung des Anlagekapitals für 1 qdcm wird

$$\frac{p \cdot P}{100}.$$

In einem Jahre werden gewonnen $G \cdot i_1 \cdot t$ kg. Es werden also die bezeichneten jährlichen Unkosten für 1 kg:

$$\frac{p \cdot P}{100 \cdot G \cdot i_1 \cdot t}.$$

Die Betriebskosten auf 1 qdcm werden für's Jahr und die Gewichtseinheit:

$$\frac{E \cdot i_1 t + (i_1)^2 a \cdot l t}{736 \cdot G \cdot i_1 \cdot t} \Pi.$$

Um das Minimum der Summe der beiden Glieder, also die günstigste Stromdichte zu erhalten, haben wir noch i_1 zu differentiiren. Wir bekommen:

$$i_1 = \sqrt{\frac{p \cdot P \cdot 736}{100 \cdot t \cdot a \cdot l \cdot \Pi}}.$$

Die günstigste Stromdichte ist also von der elektromotorischen Kraft der Zerlegung E unabhängig.

$$i_1 = \sqrt{\frac{p \cdot P \cdot 736}{100 \cdot t \cdot a \cdot l \cdot \Pi}}.$$

Bäder mit löslichen Anoden. Wenn ein Elektrolyt in seine Ionen zerlegt werden soll, so ist Bedingung dafür, dass die Elektroden, insbesondere die Anode unlöslich ist, d. h. dass sie nicht durch chemische Vereinigung mit dem Anion wieder Arbeit leistet.

Besteht die Anode aus dem Metall, welches an der Kathode elektrolytisch ausgeschieden wird, so löst das frei werdende Anion von der Anode genau so viel auf, als an der Kathode niedergeschlagen wird. Der Gesamttinhalt des Bades bleibt ungeändert. Bei der Bindung tritt darum wieder genau so viel freie Arbeit auf, als bei der elektrolytischen Zerlegung geleistet werden muss. Die algebraische Summe dieser Arbeiten ist also Null.

D. h. besteht die Anode aus dem an der Kathode abgeschiedenen Metall, das sich wieder lösen kann, so ist die in der Zelle zu verrichtende Arbeit nur die Joule'sche Wärmearbeit $i^2 \cdot w \cdot t$, wie bei Leitern erster Klasse. Die Spannung an dem Bade wird darum nur $i \cdot w$.

Die elektrische Arbeit für die Zerlegung der Gewichtseinheit wird demnach:

$$\frac{A}{G} = \frac{i^2 W t}{G} = \frac{i W}{g}.$$

Zu der Wärmearbeit kommt noch eine kleine Arbeit hinzu für

die eintretenden Konzentrationsunterschiede, die aber für praktische Zwecke meist vernachlässigt werden kann.

Damit der Widerstand des Bades sich nicht ändert, darf die Stromdichte nicht zu gross sein; Krystallisation an der Anode ist zu vermeiden.

In der Praxis werden lösliche Anoden verwendet bei galvanoplastischen Arbeiten, der Raffinierung von Kupfer u. dergl. Darüber wird später noch mehr zu sagen sein.

In der hüttenmännischen Praxis kommt auch oft der Fall vor, dass die Anode zwar nicht aus dem niederzuschlagenden Metall selbst, aber aus einer leitenden Verbindung desselben besteht, oder ein Gemenge von Verbindungen des abzuscheidenden Metalles enthält. In der Elektrometallurgie werden derartige Fälle zu besprechen sein.

Es werde der Einfachheit halber angenommen, dass ein Elektrolyt im Bade sei, und dass die Anode aus einer leitenden Verbindung des Kation bestehe. Man kann sich den ganzen Vorgang in drei Teile zerlegt denken: 1. Der Elektrolyt, z. B. Kupfersulfat (CuSO_4), wird zwischen den Elektroden zerlegt. Die Wärmetönung desselben sei W_1 , dann ist die elektromotorische Kraft der Zerlegung:

$$E_1 = \frac{1}{23067} \frac{W_1}{\nu_1},$$

wenn ν_1 die Zahl der gelösten Affinitäten bedeutet.

2. Die Anode wird in ihre Bestandteile zerlegt. Die entsprechenden Grössen seien $W_2 \nu_2 E_2$; dann ist:

$$E_2 = \frac{1}{23067} \frac{W_2}{\nu_2}.$$

3. Das frei gewordene Anion löst von dem frei gewordenen Metall der Anode wieder so viel, als an der Kathode niedergeschlagen wurde. Die Wärmetönung ist wieder W_1 , die Anzahl der Affinitäten ν_1 u. s. w. Bei dem letzten Process wird wieder Arbeit frei. Die in dem Bade zu leistende Zerlegungsarbeit wird also werden:

$$W_1 + W_2 - W_1 = W_2$$

und die elektromotorische Kraft der Zerlegung wird:

$$E_1 + E_2 - E_1 = E_2,$$

d. h. in diesem betrachteten Falle ist die Zerlegungsarbeit nur die der Zerlegung der Anode und die elektromotorische Kraft der Zerlegung die der Zerlegung der Anode.

Ist wieder W der wahre Widerstand des Bades, so wird die gesammte zu leistende Arbeit bei einer Stromstärke i :

$$(E_2 \cdot i + i^2 \cdot W) t.$$

Die in der Praxis vorkommenden Fälle sind meist nicht so einfach, wie der hier gedachte, doch wird man durch ähnliche Erörterungen, wie hier gemacht, die Vorgänge diskutieren können.

Arbeit und elektromotorische Kraft galvanischer Elemente. Bei den galvanischen Elementen wird die chemische Energie, die bei der chemischen Vereinigung mehrerer Stoffe frei wird, direkt zur Strom-

bildung benützt, bezw. ein Ueberschuss an Energie bei mehreren gleichzeitigen chemischen Processen. Es seien $W_1, W_2, \dots$ die Wärmetönungen der einzelnen Processe. Wir denken uns die Processe gleich mit dem positiven Vorzeichen versehen, wenn chemische Arbeit frei wird, und mit dem negativen, wenn Arbeit gebunden wird, d. h. wenn eine Zerlegung vor sich geht.

Sind ferner $\nu_1, \nu_2, \dots$ die Zahlen der entsprechenden Affinitäten, so werden die den einzelnen Processen entsprechenden elektromotorischen Kräfte, wenn alle Energie in elektrische übergeht:

$$E_1 = \frac{1}{23067} \frac{W_1}{\nu_1}$$

$$E_2 = \frac{1}{23067} \frac{W_2}{\nu_2}$$

Wenn wir den elektromotorischen Kräften wieder die entsprechenden Vorzeichen beilegen, so wird die gesammte elektromotorische Kraft des galvanischen Elementes:

$$E = (E_1 + E_2 + \dots) = \frac{1}{23067} \left(\frac{W_1}{\nu_1} + \frac{W_2}{\nu_2} + \dots \right).$$

In Sekunden-Volt-Ampère ausgedrückt, ist die elektrische Arbeit des Elementes:

$$Q \cdot E = 4,164 (W_1 + W_2 + \dots),$$

wobei natürlich wieder die einzelnen W mit ihrem Vorzeichen in Rechnung zu ziehen sind.

Ist der innere Widerstand des Elementes w_i und schliesst man das Element durch einen äusseren Widerstand w_a , so wird die Stromstärke in dem Schliessungskreise nach dem Ohm'schen Gesetz:

$$i = \frac{E}{w_i + w_a}.$$

Die grösste Stromstärke, die ein Element geben kann, tritt ein, wenn $w_a = 0$ ist. Es wird dann

$$i = \frac{E}{w_i}.$$

Die gesammte chemische Arbeit wird dann auf Erwärmung der Zelle verwendet.

Für irgend einen äusseren Widerstand w_a ist die Nutzarbeit des Elementes in der Zeit t :

$$i^2 \cdot w_a \cdot t$$

und das „Güteverhältnis“ oder „der Wirkungsgrad“, d. h. das Verhältnis der nutzbaren zur gesammten erzeugten Arbeit wird:

$$\frac{i^2 \cdot w_a \cdot t}{i \cdot E \cdot t} = \frac{w_a}{w_i + w_a}.$$

Für den Materialverbrauch dienen folgende theoretische Ueberlegungen:

Bei allen Processen, die in den einzelnen Schichten des Elementes vor sich gehen, werden nach dem Faraday'schen Gesetz in gleichen Zeiten gleich viel elektrochemische Molekeln gebildet, bezw. zerlegt. Bezeichnet man wieder mit $M_1 M_2 \dots$ die Molekulargewichte (in Grammen gedacht) der einzelnen gebildeten oder zersetzten Substanzen, mit $\nu_1 \nu_2 \dots$ die Anzahl der betreffenden Affinitäten, dann werden in einer gewissen Zeit verbraucht von der ersten Substanz: $\frac{M_1}{\nu_1}$ g, vom zweiten $\frac{M_2}{\nu_2}$ g u. s. w. Diese Gewichtsmengen erzeugen eine Arbeit in Kalorien gemessen:

$$\frac{W_1}{\nu_1} + \frac{W_2}{\nu_2} + \dots$$

oder in Volt-Coulomb gemessen:

$$4,164 \left(\frac{W_1}{\nu_1} + \frac{W_2}{\nu_2} + \dots \right),$$

wenn wieder die W mit den ihnen zukommenden Vorzeichen in Rechnung gezogen werden. Für die Einheit der erzeugten elektrischen Gesamtarbeit wird also von den einzelnen Substanzen verbraucht:

$$\frac{1}{23067} \frac{M_1}{\nu_1 \left(\frac{W_1}{\nu_1} + \frac{W_2}{\nu_2} + \dots \right)}$$

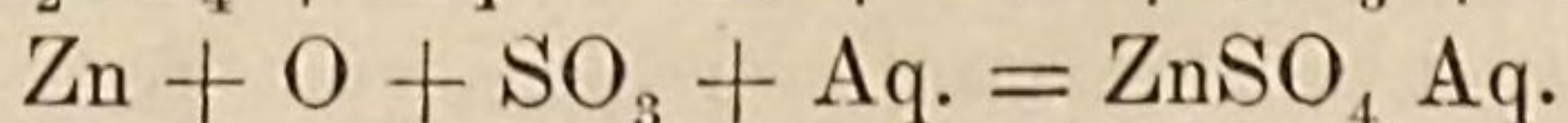
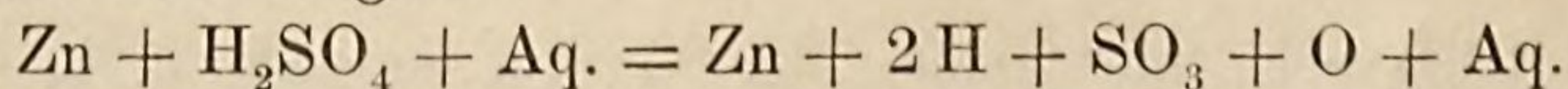
$$\frac{1}{23067} \frac{M_2}{\nu_2 \left(\frac{W_1}{\nu_1} + \frac{W_2}{\nu_2} + \dots \right)}.$$

Nach diesem Materialverbrauch berechnen sich die theoretischen Kosten der gesamten erzeugten elektrischen Arbeit. In der Praxis wird natürlich der Materialverbrauch, und demgemäss die Kosten, grösser sein infolge von Nebenumständen wie, dass die verschiedenen Flüssigkeiten ineinander diffundiren und dadurch unbrauchbar werden, dass lokale Aktionen stattfinden u. s. w.

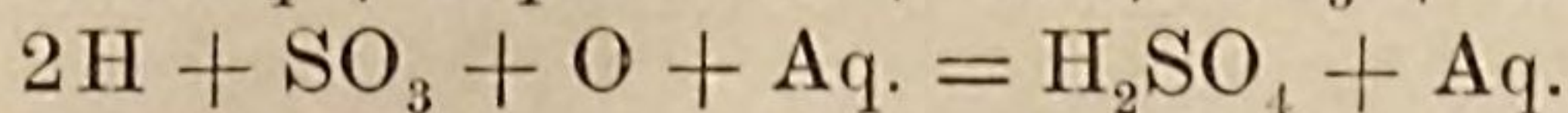
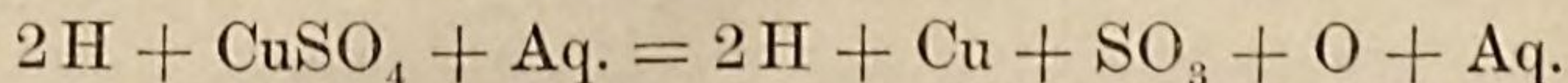
Will man den Materialverbrauch für die Einheit der elektrischen nutzbaren Arbeit bei einer bestimmten Schaltung, so hat man den vorigen Materialverbrauch zu multipliciren mit dem Verhältniss des Gesamtwiderstandes zum äusseren Nutzwiderstande.

Als Beispiel diene das Daniell'sche Element.

Dasselbe besteht aus folgender Combination: Zink steht in verdünnter Schwefelsäure, Kupfer in Kupfervitriollösung. Dabei zersetzt das Zink das Schwefelsäurehydrat und bildet Zinkvitriol nach den chemischen Gleichungen:



Es wird also Wasserstoff frei, und dieser wirkt auf die Kupfervitriollösung zerlegend ein unter Bildung von Schwefelsäure:



Es bildet sich also in dem zweiten Teile des Processes wieder Schwefelsäure, und zwar ebensoviel, als im ersten Teile zerlegt wurde. Die beiden Vorgänge: Zerlegung und Bildung von H_2SO_4 heben somit einander in ihren Wirkungen auf. An chemischer Arbeit, die sich in elektrische Arbeit umsetzen kann, kommt also in Betracht: 1. Die positive Arbeit der Bildung von ZnSO_4 Aq. aus $\text{Zn} + \text{O} + \text{SO}_3$ Aq. 2. Die negative Arbeit der Zerlegung von CuSO_4 in $\text{Cu} + \text{O} + \text{SO}_3$ Aq. Die beiden Arbeiten entsprechende elektromotorische Kraft ist $E_1 = + 2,30$ Volt; $E_2 = - 1,21$ Volt.

Die gesamte elektromotorische Kraft des Elementes wird also: $E = E_1 + E_2 = 1,09$ Volt.

Die Anwendung der zweiten Flüssigkeit, im vorliegenden Falle des Kupfervitriols, scheint im ersten Augenblick überflüssig, ja sogar schädlich, da in ihr eine Zerlegungsarbeit geleistet wird. Sie hat den Zweck, den bei der Zerlegung von H_2SO_4 entstehenden Wasserstoff zu beseitigen, der sich sonst auf der zweiten Elektrode ablagern würde. Sie wirkt depolarisierend, verleiht also der elektromotorischen Kraft des galvanischen Elementes grössere Konstanz.

Die Akkumulatoren. Unter Akkumulatoren (elektrische Sammler) versteht man solche galvanische Elemente, deren chemischer Process, welcher sich bei der Stromerzeugung entwickelt, durch Einführung von Strom immer wieder umgekehrt werden kann, so dass die Elektrizitätsmenge, welche dem Elemente bei der Ladung zugeführt wird, wieder gewonnen werden kann. Bei der Ladung des Akkumulators wird also elektrische Energie in chemische verwandelt und in dieser Form aufgespeichert, bei der Entladung, d. h. dem Gebrauch des Akkumulators zur Stromentwicklung, wird umgekehrt die chemische Energie in elektrische verwandelt.

Die elektromotorische Kraft eines Akkumulators sinkt bei seiner Einschaltung, wie die jedes galvanischen Elementes, zuerst allmählich, von einem gewissen Punkte an aber schneller. Man treibt die Entladung im regelmässigen Betriebe nur bis zu diesem plötzlichen Spannungsabfall, und ladet dann wieder.

Da die aktive Masse eines Akkumulators eine begrenzte ist, so ist klar, dass bis zur vollständigen Umwandlung der Masse der Elektroden, bis zur vollständigen Ladung nur eine begrenzte Elektrizitätsmenge erforderlich ist. Weitere Elektrizitätsmengen würden nur die elektrolytische Flüssigkeit unnötig zersetzen. Man nennt die Anzahl der Einheiten der Elektrizitätsmenge (gewöhnlich in Stunden-Ampère angegeben), die dem Akkumulator vom erreichten Spannungsabfall bis zur vollständigen Ladung zugeführt werden kann, die Kapazität des Akkumulators.

Infolge sekundärer, lokaler Vorgänge findet eine allmähliche Selbstentladung der Akkumulatoren statt; auch wird aus demselben Grunde nicht die ganze hineingesandte Elektrizitätsmenge wiedergewonnen. Der Bruchteil dieser verloren gehenden Elektrizitätsmenge soll möglichst klein sein.

In dem „wahren Widerstande“ des Akkumulators wird sowohl bei der Ladung, als bei der Entladung Joule'sche Wärmearbeit geleistet. Es kann also nicht dieselbe Arbeitsmenge aus dem Akkumu-

lator wiedergewonnen werden, welche hinein geschickt wurde. Man nennt das Verhältnis der nutzbaren elektrischen Energie bei der Entladung zu der aufgewendeten Energie bei der Ladung das Güteverhältnis oder den Wirkungsgrad des Akkumulators. Der Wirkungsgrad ist, wie leicht ersichtlich, von den bei der Ladung und Entladung angewendeten Stromstärken abhängig.

Die gebräuchlichsten Akkumulatoren bestehen aus Elektroden von Blei, bzw. Bleiverbindungen in verdünnter Schwefelsäure. Die chemischen Vorgänge in den Bleiakkumulatoren sind noch nicht genügend erforscht.

Nach Tscheltzow wäre die Summe der Wärmetönungen 88600 Kalorien, welchem Wert eine elektromotorische Kraft des Akkumulators von 1,93 Volt entsprechen würde.

Ausführlichere Darstellungen über Akkumulatoren bietet: Edmund Hoppe, „Die Akkumulatoren für Elektrizität“.

Praktischer Teil.

I. Galvanoplastik, Galvanostegie und Verwandtes.

Hinsichtlich der Regeln, welche für die gewöhnlichen Prozesse zur Erzeugung galvanischer Niederschläge in Betracht kommen, sowohl wegen der zu beobachtenden elektrischen Grössen, wie Badspannung und Stromdichte, als wegen der Zusammensetzung der Bäder, sei auf die praktisch durchaus erprobten Angaben in Uppenborn: „Kalendar für Elektrotechniker“ (jährlich erscheinend) verwiesen. Ferner seien für die Behandlung zu galvanisierender Flächen u. s. w. genannt: Dr. G. Langbein: „Handbuch der galvanischen Metallniederschläge“ und Pfanhauser: „Das Galvanisieren von Metallen“.

Es erübrigt uns, einige besondere Einrichtungen zu betrachten, wie sie in deutschen Patentschriften niedergelegt sind.

Allgemeines über galvanische Niederschläge.

D.R.P. Nr. 9759. Klasse 48.

Cyrille Bonaz Sohn in Oyonnax.

Neuerungen im Verfahren zur Erzeugung galvanoplastischer Niederschläge.

Patentiert vom 23. September 1879 ab.

Nachdem die Form des durch Galvanoplastik zu reproduzierenden Gegenstandes hergestellt und die innere Oberfläche leitend gemacht worden ist, wird zur Einleitung des positiven Stromes in die Form eine Anode eingelegt, die gleich einer Kette aus metallischen, leitend

verbundenen Gliedern gebildet ist. Jedes Glied ist mit einer beliebigen Isoliersubstanz umgeben, die mit zahlreichen Oeffnungen oder Durchbrechungen versehen ist. Als Metall wird vorzugsweise Platin angewendet; die isolierenden Hüllen, in Kugel-, Platten- oder Röhrenform, können aus Glas, Porzellan, Holz, Horn, Kautschuk, Gutta-percha u. dergl. gefertigt sein.

Infolge der Gliederung der Anode kann dieselbe leicht in die Form eingelegt und herausgenommen werden, sie kann allen Krümmungen der Form folgen, während der elektrische Strom sie in ganzer Länge durchläuft.

Die isolierende Hülle verhütet jeden Kontakt zwischen Anode und Form, und der Strom tritt durch die Oeffnungen der Hülle über. Man führt eine oder mehrere der so gebildeten Ketten in die Form ein (nachdem selbe vorher leitend gemacht worden) und füllt damit die ganze Höhlung aus.

Dann hängt man das Ganze in das Metallbad ein und lässt den elektrischen Strom wirken.

Dieses Verfahren kann auch Anwendung finden, wenn man Metall auf eine offene (ebene, concave oder convexe) Fläche niederschlagen will; anstatt eine Anode aus einem einzigen Stück zu benutzen, welche den Krümmungen der Form nicht folgen kann, nimmt man die Kettenanode. In diesem Falle wird die Matrize horizontal in das Bad eingehängt und man lässt die Kettenanode darauf ruhen.

Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass alle Kunstgegenstände, Büsten, Statuen, Gruppen u. s. w. galvanisch in beliebigem Metall reproduziert werden können, was nach dem bekannten Verfahren mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist.

Patentansprüche.

1. Die Gliederung der Anode behufs leichterer Einführung in die Form und genauen Anschmiegens nach den Hauptkrümmungen derselben, hauptsächlich wie vorstehend beschrieben.
2. Die Isolierung der Kette durch eine nicht leitende Substanz, welche zu dem oben beschriebenen Zweck mit zahlreichen Oeffnungen oder Unterbrechungen versehen ist, um den Strom überall durchzulassen und dennoch einen direkten Kontakt zwischen Anode und Kathode zu verhüten.

D.R.P. Nr. 11285. Klasse 48.

Robert Rauscher in Berlin.

Neuerungen in dem Verfahren zur Erzeugung galvanoplastischer Figuren.

Patentiert vom 22. November 1879 ab.

Das neue Verfahren zur Herstellung von hohlen Figuren besteht darin, Modelle derselben aus unedlem oder leicht schmelzbarem Metall durch den galvanischen Strom mit einem so dünnen und gleichmässigen Ueberzuge eines edleren Metalles zu überziehen, dass dieser Ueberzug aussen noch sehr angenähert die Formen des umhüllten Modells hat, und dieses Modell dann durch Herauslösen mittels Säure oder Ausschmelzen zu entfernen.

Die nachzubildenden Figuren werden in einem oder mehreren Teilen unter Benutzung von gut ziselierten Messingformen aus Zink gegossen, und nötigenfalls die einzelnen Teile mittels eines leichtflüssigen Lotes zusammengelötet, welches nach dem Verhältnis von 3 Teilen Blei, 4 Teilen Zinn, 3 Teilen Kadmium und 9 Teilen Wismut zusammengesetzt ist.

Die so gebildete und nachgeputzte Figur wird dann mit einem galvanischen Ueberzuge von Silber, Kupfer oder einem anderen Metall überzogen.

Vor der Bildung des Silberniederschlags wird die Figur erst mit einem ganz dünnen Kupferniederschlag überzogen, und dann erst darauf das Silber in der nötigen Stärke niedergeschlagen. Damit aber der Niederschlag des Silbers allseitig von gleicher Stärke werde, und so die Figur ihre korrekten Umrisse behalte, hänge man an beiden Seiten der Figur in möglichst gleicher Entfernung von derselben in die Cyankalium-Silberlösung Silberanoden ein, welche möglichst den Konturen der niederzuschlagenden Figur folgen.

Sobald der Niederschlag stark genug geworden, nimmt man die so versilberte Figur aus dem Bade, spült sie ab, bringt sie in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und lässt so den inneren Zinkkern herausfressen. Dieses Herausfressen des Zinkes kann man noch beschleunigen, wenn man vorher einen Kupferstift eingegossen hatte, so dass Zink und Kupfer ein galvanisches Element bilden.

Die nunmehr in reinem Silber übrig bleibende Figur braucht nur in Soda und Weinstein wieder weiss gekocht zu werden und ist dann fertig.

Will man die Figur in Kupfer erzeugen, dann muss man die gegossene Zinkfigur erst mit einer dünnen Silberschicht überziehen, dann die Kupferschicht folgen lassen und zuletzt wieder einen ganz dünnen Silberüberzug geben, damit beim Ausfressen des Zinkes das Kupfer auf beiden Seiten durch Silber geschützt ist.

Aehnliche Vorsichtsmassregeln muss man bei den verschiedensten Metallen je nach deren Eigenschaften anwenden.

Ein weiteres Verfahren besteht darin, dass die Figuren im ganzen oder in Teilen in ziselierten Metallformen auf einer leichtflüssigen Legierung gegossen werden, deren Zusammensetzung im wesentlichen mit der des oben angeführten Lotes übereinstimmt. Die einzelnen Teile der Figur werden mit demselben Lot zusammengelötet, und die Figur dann auf galvanischem Wege mit einem Kupfer- oder Silberniederschlag etc. überzogen, wobei zur Erzeugung eines gleichmässigen Niederschlages die gleichen Vorsichtsmassregeln wie oben (nämlich Einhängen von Anoden mit einer der zu überziehenden Figur konformen Oberfläche) beobachtet werden müssen.

Nunmehr wird aus der so überzogenen Figur durch hierzu eingebaute Löcher durch Einlegen in kochendes Wasser oder ein Dampfbad die innen befindliche Legierung ausgeschmolzen.

Patentansprüche.

1. Die Herstellung hohler Figuren aus einem Edelmetall von geringer Wandstärke durch Ueberziehen des aus einem unedlen oder leichtflüssigen Metall gegossenen Modells mit einem galvanischen Nieder-

schlag des Edelmetalles und darauf folgendes Auflösen des so überzogenen Modells durch ein den galvanischen Ueberzug nicht angreifendes chemisches Agens bezw. Ausschmelzen des Modells aus diesem Ueberzug, wenn es aus leichtflüssiger Masse, Metall oder dergl. hergestellt worden.

2. Die Anwendung einer Legirung aus 3 Teilen Blei, 4 Teilen Zinn, 3 Teilen Cadmium und 9 Teilen Wismut als Lot zum Zusammenlöten einzeln gegossener Teile von Zinkmodellen, welche nach obigem Verfahren behandelt werden sollen (wie 1.), sowie zur Herstellung ganzer derartiger Modelle oder von Teilen derselben.

D.R.P. Nr. 13532. Klasse 48.

Johann Feix in Albrechtsdorf.

Befestigung von Glas, Edelsteinen, Email etc. auf metallischen Unterlagen durch Elektrolyse.

Patentiert vom 14. August 1880 ab.

Das Verfahren der Befestigung besteht in folgendem:

Die auf einer Metallplatte oder einer mit Metallüberzug versehenen Unterlage zu befestigenden Steine versehe ich mit Metallstielen oder Metallplättchen, stecke die Stiele oder Plättchen durch die zu diesem Zwecke passend durchlöchernte Unterlage, bringe Stiele bezw. Plättchen und Unterlage mit einem Kupferstreifen oder Kupferdrahte in Verbindung, hänge den mit einem Kupferüberzug zu versehenen Teil in ein Bad von Kupfervitriol ein und setze letzteres in der bekannten Weise dem zersetzenden Einfluss des galvanischen Stromes aus. Durch die sich nach kurzer Zeit schon an den metallischen Stielen oder Plättchen und der metallischen Unterlage ansetzende Kupferschicht, der man je nach Erfordern eine grössere oder geringere Stärke geben kann, geschieht die feste Verbindung der Stiele oder Plättchen der Steine mit der Unterlage.

Patentanspruch.

Die Befestigung von Glas, Steinen und anderen mit Metallstielen oder Plättchen versehenen Gegenständen auf metallischen Unterlagen durch Bildung einer die einzelnen Metallteile überdeckenden Kupferschicht in einem Kupferbade unter Einwirkung des galvanischen Stromes.

D.R.P. Nr. 15768. Klasse 48.

Irenée Lang, in Firma Louis Lang & Sohn in Schlettstadt (Elsass).

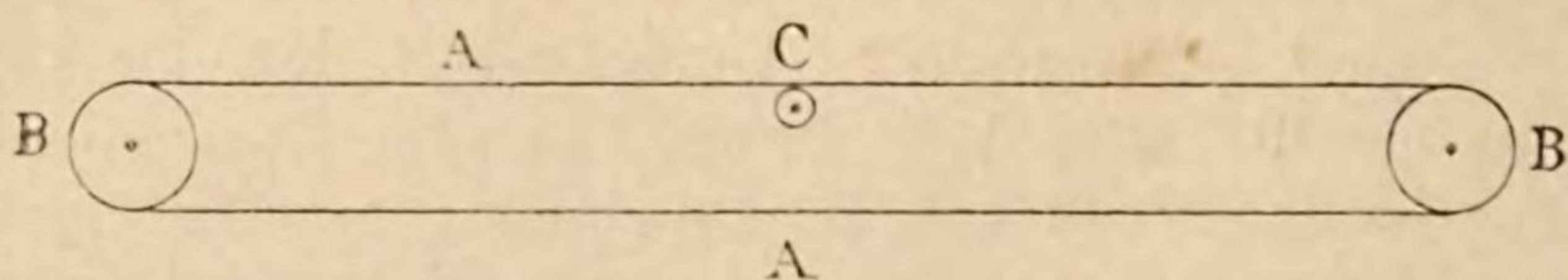
Verfahren, um Metallgewebe auf galvanischem Wege mit Nickel, Kupfer, Silber oder einem anderen Metall zu überziehen.

Patentiert vom 17. Mai 1881 ab.

Die Metallgewebe, namentlich die feinen, zur Papierfabrikation angewendeten Metalltücher, werden zu einem endlosen Bande zusammengeknüpft, dessen Länge zumeist 10 bis 20 m betragen wird, dessen Dimensionen jedoch das vorliegende Verfahren nicht beeinflussen.

Dieses Band wird durch zwei Walzen *BB* straff ausgespannt, so dass es zwei parallele Ebenen *AA* bildet. Die Walzen *B* sind mit

Fig. 7.



einer die Elektrizität nicht leitenden Masse überzogen und an einem Rahmen so gelagert, dass sie sich drehen können und zur Anspannung der

Gewebebänder von verschiedenen Längen gegeneinander verschoben werden können. Auch ist die Lagerung der Walzen gegen den Rahmen isoliert, so dass dieser durch die Lagerungsstücke Elektrizität nicht ableiten kann. Isoliert gegen den Rahmen wird auch an diesem die eine Elektrode, bestehend aus einer Platte oder aus einem Gewebe, welches parallel zum ausgespannten Metallband am Rahmen befestigt ist. Die Elektrode ist selbstverständlich je nach der gewünschten Vernickelung, Verkupferung, Versilberung etc. aus Nickel, Kupfer, Silber.

Durch Niederlassen des Rahmens senkt man sowohl das Metallgewebe, als auch Walzen und Elektrode in eine elektrolytische Flüssigkeit und lässt dann die Walzen langsam rotieren, was durch einen nicht leitenden Riemen oder auf eine andere Weise bewirkt werden kann. Sobald die Walzen bzw. das Metallgewebe in Bewegung gesetzt sind, lässt man den elektrischen Strom auf die elektrolytische Flüssigkeit so lange einwirken, bis die Vernickelung des Metallgewebes genügend erfolgt ist, worauf man den Strom unterbricht, den Rahmen hochhebt und das Gewebe entfernt.

Die zweite Elektrode besteht aus einer Metallwalze *C*, welche gegen die ganze Metallgewebebreite anliegt und hierdurch wirksam die Verteilung der Elektrizität besorgt. Diese Walze ist in ähnlicher Weise gegen den Rahmen gelagert, wie die Walzen *B*, sie rotiert bei der Fortbewegung des Siebes.

Patentansprüche.

1. Die Vereinigung der Enden eines oder mehrerer Metallgewebe zu einem endlosen Bande, zum Zwecke der Vernickelung bzw. Verkupferung, Versilberung etc.
2. Die langsame Fortbewegung des Metallgewebes während des Vernickelungsprozesses zur Vermeidung von Auflagerstellen, die sich nicht vernickeln.
3. Zuleitung der Elektrizität auf die ganze Gewebebreite durch eine rotierende Walze.

D.R.P. Nr. 15800. Klasse 48.

Karl Derckmann in Dortmund.

Künstliche Marmorierung metallischer Ueberdeckungen mittels elektrischer Ströme.

Patentiert vom 12. August 1881 ab.

Das Prinzip des Verfahrens besteht in der Zerstörung eines Teiles von metallischen Ueberdeckungen vermittelt Hindurchleitens starker elektrischer Funken bzw. Ströme.

Die metallischen Ueberdeckungen ruhen auf harzigen Substanzen, welche Nichtleiter sind. Um eine Marmorierung herbeizuführen, wird der mit einer metallischen Ueberdeckung versehene Gegenstand (z. B. Goldleiste) mit dem einen Ende derart in ein nicht isoliertes Quecksilberbad getaucht, dass Quecksilber und metallischer Ueberzug sich berühren. Das andere Ende belegt man, ebenfalls auf der metallischen Seite, vermittelt einer Reihe von Heftzwecken mit einem feuchten Leinwandstreifen und bringt dasselbe in die Nähe des Entladers einer elektrischen Batterie (Verbindung mehrerer Leydener Flaschen), die Köpfe der Heftzwecken dem Entlader zugewendet. Die Entfernung der Köpfe vom Entlader ergibt sich durch Erfahrung und wird dadurch justiert, dass der zu marmorierende Gegenstand in geneigter Richtung über einen verschiebbaren Nichtleiter (Glasröhre) gelegt wird. Durch Verschieben der Glasröhre und des Quecksilberbades erreicht man die geeignete Entfernung der Heftzweckenköpfe vom Entlader. Nachdem die elektrische Batterie durch eine Elektrisiermaschine hinreichend geladen ist, springt ein Funke zu den Heftzweckenköpfchen über und gelangt durch den leitenden Metallüberzug in das Quecksilberbad und weiter. Infolge der dünnen Schicht des metallischen Ueberzuges ist dieser für die Leitung eines starken elektrischen Funkens ungenügend, wodurch ein Teil desselben zerstört und die Marmorierung hervorgerufen wird.

Durch leichtes Einsetzen von Heftzwecken über den ganzen metallischen Ueberzug hinweg kann die Stromrichtung einigermaßen figürlich geführt werden, indem die Zerstörung des Ueberzuges von Heftzwecken zu Heftzwecken sich ausprägen muss.

Anstatt der Batterie kann jede elektrische Maschine mit langer Funkenbildung verwendet werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Erzeugung künstlicher Marmorierung metallischer Ueberdeckungen mittels Elektrizität.

D.R.P. Nr. 17864. Klasse 48.

Dr. A. Classen in Aachen.

Neuerungen in der elektrolytischen Fällung von Metallen.

Patentiert vom 25. Oktober 1881 ab.

Die Eigenschaft des galvanischen Stromes, aus Metalllösungen die betreffenden Metalle niederzuschlagen, findet in der Technik vorzugsweise Anwendung zur Erzielung metallischer Niederschläge von Kupfer, Silber, Gold und Nickel. Eisen konnte bisher noch nicht in kompakter glänzender Form galvanisch gefällt werden. Die Reduktion des Zinks aus der Lösung desselben in Cyankalium ist vor einigen Jahren von Beilstein und Jawein behufs quantitativer Bestimmung dieses Metalles angegeben worden. Die Abscheidung desselben hat der starken Ströme, welche hierzu erforderlich sind, und der Anwendung des Cyankaliums wegen in der Technik keinen Eingang gefunden. Die bisherigen Methoden zur Erlangung metallischer Nieder-

schläge auf galvanischem Wege leiden überhaupt an verschiedenen Mängeln, welche vorzüglich darin bestehen, dass entweder Cyankalium angewendet werden muss, oder dass die Lösungen dem Strome einen zu grossen Widerstand bieten. So werden z. B. zur elektrolytischen Fällung von Kobalt und Nickel entweder Chloridlösungen dieser Metalle mit Chlorammonium oder Sulfatlösungen derselben mit einem Ueberschuss von Ammoniak angewendet, beides Flüssigkeiten, welche sowohl durch die entstehenden Zersetzungsprodukte als auch durch den grossen Widerstand, welchen dieselben dem Strome entgegensetzen, durchaus ungeeignet erscheinen, abgesehen davon, dass die erzeugten Niederschläge nicht kompakt sind und nicht die Farbe der reinen Metalle besitzen.

Die Wichtigkeit, Eisen in kompakter, glänzender Form galvanisch niederschlagen zu können, ist einleuchtend; es braucht hierauf bezüglich nur erwähnt zu werden, dass durch einen Niederschlag von Eisen auf den Clichés die Dauerhaftigkeit derselben vollkommen gesichert ist.

Es schien naturgemäss, dass die Abscheidung von Metallen überhaupt am besten von statten gehen müsse, wenn das Metall an eine Säure gebunden ist, welche durch den Strom leicht zersetzt wird in der Art, dass dieselbe sekundär nicht zurückgebildet werden kann, wie dies z. B. bei der Schwefelsäure der Fall ist. Eine solche Säure ist nun die Oxalsäure; dieselbe wird durch den Strom ganz leicht und glatt in Kohlensäure und Wasserstoffgas zerlegt. Eine Lösung der betreffenden Metalle oder Metalloxyde in reiner Oxalsäure würde indes für den gedachten Zweck nicht anwendbar sein, da mehrere Metalle mit dieser Säure unlösliche oder schwer lösliche Salze bilden, wie z. B. Kupfer, Zink, Blei, Nickel etc. Die gedachten Metalle bilden aber mit den oxalsauren Salzen der Alkalien leicht lösliche Doppelsalze, welche selbst durch schwache Ströme ausserordentlich leicht zerlegt werden. Der Vorgang, welcher hierbei stattfindet, besteht darin, dass z. B. bei der Elektrolyse des Zinkkaliumoxalats eine Zersetzung des Zinkoxalats in Zink und Kohlensäure, des Kaliumoxalats in Kohlensäure und Kalium eintritt. Das Kalium wirkt sekundär auf das Wasser ein, infolgedessen am negativen Pol Kohlensäure auftritt. Letztere vereinigt sich mit dem gebildeten Kaliumhydroxyd zu Kaliumhydrokarbonat. Wendet man an Stelle des Zinkkaliumoxalats das Zinkammoniumoxalat an, so erfolgt ebenfalls die Zerlegung des Zinkoxalats in Zink und Kohlensäure und die des Ammoniumoxalats in Ammonium und Kohlensäure. Letztere vereinigen sich wiederum zu Ammoniumhydrokarbonat.

Zur Erlangung kompakter und glänzender Metalle ist es nun keineswegs gleichgültig, ob man zur Reduktion Kalium- oder Ammoniumdoppelsalze benützt. Wendet man z. B. die letzteren Salze an, so geht die Reduktion derselben zwar leicht und glatt von statten, allein die reduzierten Metalle sind wenig kompakt und besitzen nicht die Farbe und Eigenschaften der betreffenden Metalle in gehämmertem und gewalztem Zustande. So werden z. B. Kobalt, Nickel und Zink aus den oxalsauren Ammoniumverbindungen grau und das Kupfer in dunkler, schwammiger Form ausgeschieden. Aussehen und Eigenschaften werden nun wesentlich anders, wenn man die gelösten Me-

talle durch Hinzufügen von neutralem Kaliumoxalat in Kaliumdoppelsalze überführt. Die reinen Kaliumdoppelsalze sind aber zur Reduktion deshalb ungeeignet, weil das durch Elektrolyse entstehende Kaliumhydrokarbonat Niederschläge von unlöslichen Karbonaten der Metalle hervorbringt, welche sich bisweilen fest auf das reduzierte Metall niederschlagen, in jedem Falle aber eine Reduktion vereiteln.

Führt man nun das zu reduzierende Metall durch Hinzufügen von neutralem Kaliumoxalat in lösliches oxalsaures Doppelsalz über und fügt dann Ammoniumoxalat im Ueberschuss hinzu, so geht die Reduktion sehr leicht und rasch, ohne Auftreten eines Niederschlages, von staten. Das reduzierte Metall ist äusserst kompakt und besitzt die Farbe und den Glanz des auf andere Weise erhaltenen reinen Metalles. Nach den Versuchen des Erfinders wird der Glanz des Metalles durch Hinzufügen von Natriumkarbonat zu der zu reduzierenden Flüssigkeit noch erhöht.

Das Verfahren, welches Erfinder zur Erlangung von Metallen bzw. Metallüberzügen benützt, besteht nun speciell für die Metalle: Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Wismut, Blei, Zinn und Antimon darin, dass die Lösung der Chloride oder Sulfate (für Eisen und Zinn ist es gleichgültig, ob Oxydul- oder Oxydsalze angewendet werden) derselben mit einer Lösung von neutralem Kaliumoxalat in lösliche Kaliumdoppelsalze übergeführt, die Lösung erhitzt und in derselben festes Ammoniumoxalat im Ueberschuss aufgelöst wird. Schliesslich setzt man noch etwas Natriumkarbonat hinzu. Der zu überziehende Gegenstand wird mit dem Zinkpol einer Batterie verbunden und in das Bad eingetaucht, der andere Pol der Batterie aber mit einem Platinblech verbunden und ebenfalls eingetaucht. Die Lösungen werden heiss elektrolysiert.

Patentanspruch.

Das Verfahren, auf galvanischem Wege kompakte, glänzende und polierfähige Metalle oder Metallüberzüge zu erhalten, darin bestehend, dass man die Lösung des betreffenden Metalles mit neutralem Kaliumoxalat in Kaliumdoppelsalz überführt, dann einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat hinzufügt, mit Natriumkarbonat versetzt, und das Metall niederschlägt bzw. den zu überziehenden Gegenstand mit dem Zinkpol einer Batterie verbindet und in das Bad eintaucht, den andern Pol der Batterie aber mit einem Platinblech verbindet und ebenfalls eintaucht.

D.R.P. Nr. 19 542. Klasse 48.

Iréné Lang in Firma Louis Lang & Sohn in Schlettstadt.

Verfahren, um Metallgewebe auf galvanischem Wege mit Nickel, Kupfer, Silber oder einem anderen Metall zu überziehen.

Zusatzpatent zu Nr. 15 768 vom 17. Mai 1881. Patentiert vom 10. März 1882 ab.

Die Vernickelung von Metallgewebe nach dem durch Patent No. 15 768 geschützten Verfahren ist dann schwierig, wenn die Metall-

gewebe sehr lang sind. In solchem Fall wird zur Vermeidung grosser Bassins das Gewebe auf eine Walze aufgewickelt, nachdem ein Ende auf derselben der ganzen Breite nach befestigt worden ist. Das restierende Gewebeende wird nach einer zweiten Walze ausgespannt und dort ebenfalls wie vorhin befestigt. Lässt man nun beide Walzen in gleicher Richtung erst rechtsdrehend, dann linksdrehend rotieren, so dass das Gewebe sich ab- und aufwickelt, und wiederholt man diese Manipulation öfters, so kann die Vernickelung, wie in Patent Nr. 15768 beschrieben, vorgenommen werden. Wie in diesem Patent angegeben, wird dem Gewebe nämlich durch eine dritte Walze, welche auch durch einen breiten, elastischen Metallbesen ersetzt werden kann, der ganzen Breite nach die Elektrizität zugeführt und setzt sich dann aus der elektrolytischen Flüssigkeit des Bassins Nickel oder ein anderes gelöstes Metall an denjenigen Gewebeteil ab, welcher mit der Flüssigkeit direkt in Berührung ist. Die langsame Rotation der Walzen bewirkt, dass stetig neue Teile dem Vernickelungsprozess zugeführt und auf der andern Seite wieder entzogen werden.

Verlängert man das Gewebe an den Enden durch ebenso breite nichtleitende Bänder und verfährt wie beschrieben, so erreicht man dadurch, dass das Gewebe abwechselnd vollständig bald auf die eine, bald auf die andere Walze aufgewickelt und schützend vom nichtleitenden Bande bedeckt wird.

Das Verfahren kann in den Anordnungen angewendet werden, dass eine Gewebewalze oder beide Gewebewalzen ausserhalb der elektrolytischen Flüssigkeit liegen.

Es ist ersichtlich, dass bei dem hier beschriebenen Verfahren unvernickelte Auflagestellen durch langsame Fortbewegung des Metallgewebes während des Vernickelungsprozesses vermieden werden.

Patentansprüche.

1. Vernickelung des Gewebes dadurch, dass es wiederholt durch das Metallbad langsam bewegt wird und unterdessen der Einwirkung des bekannten Vernickelungsprozesses ausgesetzt wird.
2. Verlängerung des Gewebes durch nichtleitendes, breites Band zum Zweck vollständiger und gleichmässiger Vernickelung der Enden und zur Isolierung des Gewebes gegen die Walzen und, wenn aufgerollt, gegen die Flüssigkeit.

D.R.P. Nr. 23147. Klasse 48.

Ehregott Schröder in Plagwitz-Leipzig.

Apparat zum galvanischen Plattieren und gleichzeitigen Dekapieren von Metallblechen und kleinen Metallmassenartikeln.

Patentiert vom 26. November 1882 ab.

Bei der galvanischen Plattierung von Metallgegenständen werden letztere in das Bad eingehängt und mit dem negativen Pole der Elektrizitätsquelle verbunden.

Es ist klar, dass infolge dieser Anordnung die galvanische Plattierung der Gegenstände sehr ungleichmässig ausfallen muss, da die-

jenigen Stellen, welche der Anode am nächsten sind, stärker elektroplattiert werden als andere, welche der Anode entfernter sind; ja an manchen Stellen ist der Niederschlag so dünn, dass er seinen eigentlichen Zweck nicht erfüllen kann.

Vorliegende Erfindung betrifft nun die Konstruktion der Kathode, bei welcher die zu elektroplattierenden Gegenstände überall gleichmässig mit einer Schicht des niederzuschlagenden Metalles bekleidet werden.

Auf dem das Bad aufnehmenden Gefäss ist eine durch Riem-scheibe zu bewegend Welle gelagert, welche die Kathode in Gestalt eines siebartig durchlöcherten, runden oder eckigen Metallcylinders trägt. Durch einen Schleifkontakt ist dieser Cylinder mit dem negativen Pole der Elektrizitätsquelle verbunden. Die galvanisch zu plattierenden Metallbleche werden über (d. h. am Umfange) diesen Cylinder gelegt und mit demselben in irgend einer Weise in leitende Verbindung gebracht, während die zu plattierenden kleineren Gegenstände in diesen Cylinder gethan werden, wo sie ebenfalls in stetem Kontakt mit demselben stehen.

In den Behälter ist ferner die aus Platten bestehende Anode eingehängt, die mit dem positiven Zuleitungsdraht verbunden ist. Beim Drehen des Cylinders nun werden die in demselben befindlichen kleineren Gegenstände übereinander geworfen, so dass jede Stelle derselben dadurch der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt ist; ebenso ist dieses mit den über dem Cylinder befestigten Blechen der Fall, welche infolge der überall gleichen Einwirkung des Stromes mit einer gleichmässigen Metallschicht überzogen werden. Dieser Apparat lässt sich auch mit Vorteil zum galvanischen Dekapieren von Metallgegenständen verwenden; man hat hierzu nur nötig, den Strom in entgegengesetzter Richtung durch den Apparat zu leiten und die entsprechende Dekapierungsflüssigkeit statt des Bades in das Gefäss zu bringen.

Patentanspruch.

Die in das Bad tauchende, rotierende und mit durchlöcherten Wandungen versehene Trommel, welche durch Schleifkontakt mit der Elektrizitätsquelle in leitender Verbindung steht, zum Zweck, die Erzielung einer gleichmässigen Einwirkung des elektrischen Stromes auf die zu elektroplattierenden oder dekapierenden Metallgegenstände.

D.R.P. Nr. 24599. Klasse 48.

David Appleton in Manchester.

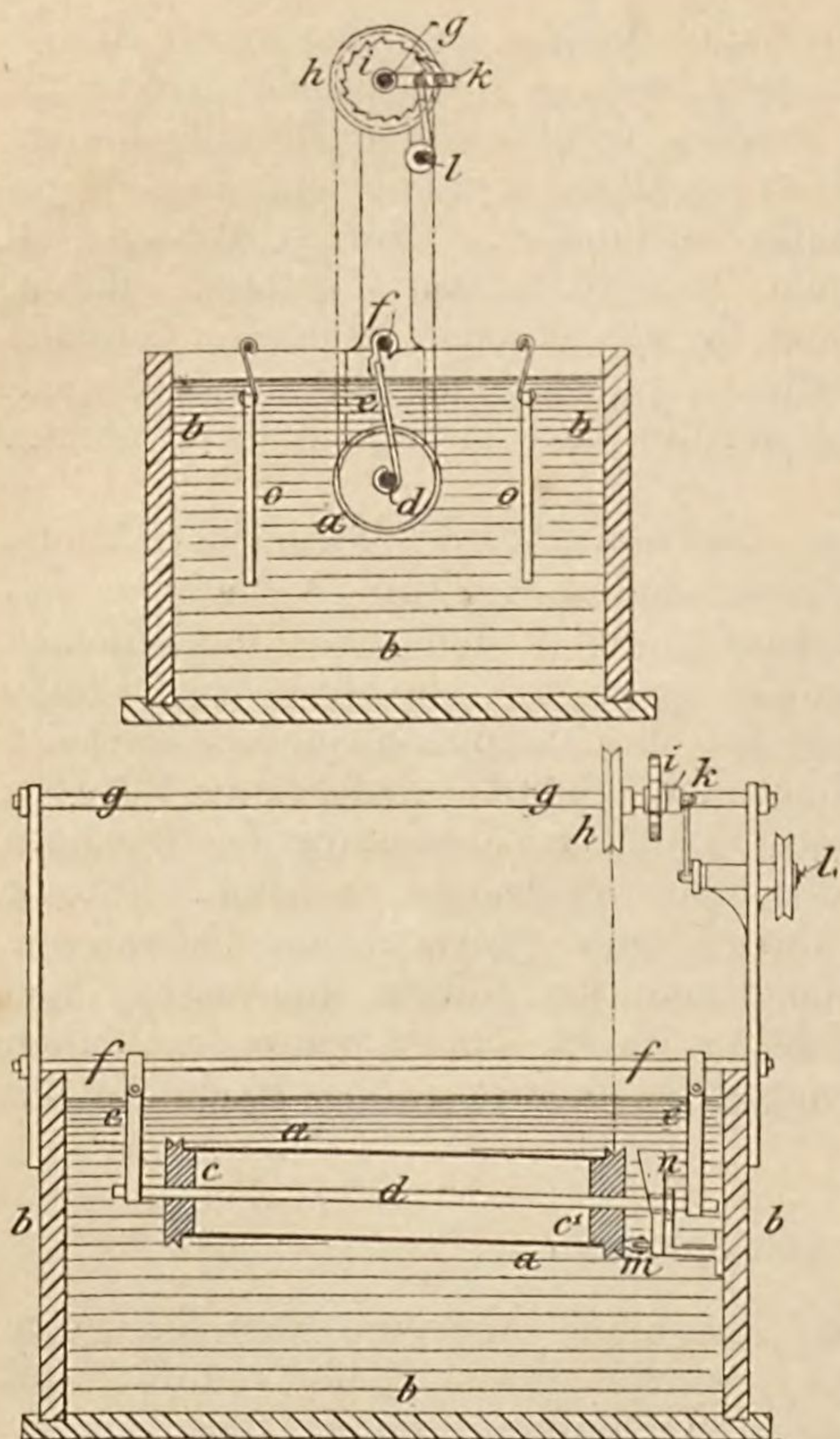
Apparat zur Herstellung eines galvanischen Ueberzugs auf Druck- oder Musterwalzen zum Bedrucken oder Dessinieren von Stoffen.

Patentiert vnm 9. Februar 1883 ab.

Die Erfindung besteht in Neuerungen an Walzen, die beim Drucken und Mustern von Kattun und anderen Geweben, sowie von Papier und anderen Materialien gebraucht werden, und hat zum

Zweck, diese Walzen dauerhafter und auch wirksamer zu machen, indem die thätigen Oberflächen derselben weniger leicht abnützen. Zu diesem Behufe werden die Oberflächen mit Nickel plattiert oder bekleidet, wodurch bedeutend härtere Oberflächen erzielt werden, welche bei Druckwalzen der abnützenden Wirkung der Farbewalzen

Fig. 8.



und der chemischen Thätigkeit der Farbesubstanzen besser widerstehen. Da der Nickelüberzug viel härter und schwerer zu stechen ist, wird die Walze gewöhnlich erst mit Nickel bekleidet, nachdem das Stechen bereits geschehen ist, so dass alle Linien der Gravierung einen Ueberzug erhalten. Jeder gewöhnliche oder passende Ueberzug oder jeder elektrische Plattierungsprozess kann angewendet werden. Um einen gleichmässigen Ueberzug zu erhalten, ist es vorteilhaft, die Walze während des Plattierungsprozesses fortwährend oder aussetzend rotieren oder hin und her schwingen zu lassen, was durch den neuen Apparat erreicht wird.

Das intermittierende Rotieren der Walze kann ohne die hin und her gehende Bewegung in Anwendung kommen und letztere kann auf andere Weise erreicht werden, als durch Anwendung des Anlaufs.

Patent-Anspruch.

Zur Herstellung eines galvanischen Ueberzugs auf Druck-

oder Musterwalzen zum Bedrucken oder Dessinieren von Stoffen der in beiliegender Zeichnung dargestellte und vorstehend beschriebene Apparat, bei welchem behufs Erzielung eines überall vollkommen gleichmässigen Niederschlages die eingelegte Walze in eine intermittierende Rotation, herbeigeführt durch den Antriebmechanismus, und gleichzeitig in eine hin und her gehende Bewegung versetzt wird, die erzielt ist durch Anwendung eines mit Erhöhungen versehenen Anlaufs, auf welchem eine am Kopfe der Walze angebrachte Rolle läuft, welche durch die geneigte Lage der Walze in den scharnierartigen Gliedern stets gegen den Anlauf angedrückt wird.

D.R.P. 29842. Klasse 48.

Adolf Wagner, Paul Jobst und Emil Jobst in Berlin.

Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung von galvanischen Niederschlägen.

Patentiert vom 24. Februar 1884 ab.

Das auf bekannte Weise verzinkte, gut gereinigte und gerauhte Gusseisen wird 4 bis 5 Sekunden lang in eine Auflösung von 3 g salpetersaurem Quecksilberoxyd in 8 l Wasser und 7 l Schwefelsäure getaucht, darin hin und her bewegt, nach der Herausnahme wiederum mit viel Wasser gewaschen und dann in ein Messing-, Kupfer- oder anderweitiges Bad gehängt.

Patentanspruch.

Bei der Herstellung von galvanischen Niederschlägen auf verzinktem Gusseisen die Amalgamierung der verzinkten Gegenstände mittelst einer Lösung von Quecksilberoxyd, Schwefelsäure und Wasser vor dem darauffolgenden Vermessingen, Verkupfern u. s. w.

D.R.P. Nr. 29844. Klasse 48.

Dr. Gottfried Wagener und Curt Netto in Tokio.

Verfahren zur Erzeugung galvanischer Niederschläge.

Patentiert vom 28. März 1884 ab.

Der Zweck des Verfahrens ist, Gegenstände von allen, vornehmlich aber von grösseren Dimensionen auf galvanischem Wege mit einem rein metallischen Ueberzug zu versehen, oder auch die metallische Oberfläche des Gegenstandes auf galvanischem Wege zu ätzen bezw. zu oxydieren, ohne deshalb genötigt zu sein, den zu behandelnden Gegenstand in die zu zersetzende Flüssigkeit (das sogenannte Bad) einzutauchen.

Dieser Zweck soll dadurch erreicht werden, dass der betreffende Gegenstand den einen festliegenden Pol der Batterie bildet, während der andere Pol zugleich mit der zu zersetzenden Flüssigkeit in solche transportable Form gebracht wird, dass er über die Oberfläche des Gegenstandes hinweggeführt werden kann, so dass alle Punkte desselben hinreichend lange Zeit der galvanischen Wirkung ausgesetzt werden können, bis der beabsichtigte Zweck erreicht ist.

Wenn es sich um metallischen Ueberzug handelt, so wird (analog dem gewöhnlichen Verfahren) die Anode, d. h. in unserm Falle der bewegliche Pol, aus dem niederzuschlagenden Metall bestehen.

Ebenso gelten für die Beschaffenheit der Lösungen dieselben Regeln wie bei dem gewöhnlichen Verfahren.

Zur näheren Erläuterung möge folgendes Beispiel dienen: Es soll eine grössere Eisenplatte mit metallischem Zink überzogen werden. In diesem Falle würde die Platte mit dem negativen Pol verbunden sein, die Anode, der bewegliche Pol, aus einer Zinkplatte von passender Form und handlichen Dimensionen bestehen.

Diese Zinkplatte ist auf einer Seite mit einem Flanellbausch überzogen, auf der andern Seite mit einer Handhabe versehen und in geeigneter Weise mit dem positiven Pol der Batterie (oder eines andern Elektrizitätserzeugers) durch geschmeidige Leitungsdrähte verbunden.

Die Sättigung des Bausches mit der Zinklösung erfolgt entweder durch wiederholtes Eintauchen in frische Lösung oder durch continuierlichen regulierbaren Zufluss, der nach Bedarf abgestellt werden kann.

In letzterem Falle, d. h. wenn die Sättigung des Bausches durch Zufluss erfolgt, ist die Zinkplatte durchlocht und der Zufluss erfolgt durch den hohlen Handgriff, welcher am freien Ende durch Kautschukschlauch mit dem Behälter der Lösung, am andern Ende (in dem Loch in der Zinkplatte steckend) mit dem Flanellbausch in Verbindung steht.

Als Lösung hat sich in diesem Falle eine möglichst neutrale, d. h. auch in der Wärme kein Zink mehr angreifende Chlorzinklösung bewährt.

Der auf diese Weise erzeugte Niederschlag haftet so gut wie der auf trockenem Wege hervorgebrachte auf dem Eisen, während bekanntermassen der durch Eintauchen erzeugte galvanische Zinkniederschlag diese Eigenschaft nicht besitzt.

Statt der Anode die Form einer Platte zu geben, wird man in solchen Fällen, wo die Oberfläche des Gegenstandes grosse Unregelmässigkeiten bietet, besser einen Pol anwenden, der in der Form eines elastischen Pinsels angefertigt ist und den Strom durch geschmeidige Metalldrähte, die in dem Pinsel enthalten sind, zuleitet.

Die Natur des Metalles des letzteren richtet sich nach dem zu erreichenden Zweck in gleicher Weise, wie bei analogen Prozessen auf dem herkömmlichen Wege.

Das „Wanderbad“, d. h. der bewegliche Pol mit der zu zersetzenden Flüssigkeit, lässt sich auch vermittelst passender Mechanismen über die Oberfläche des zu behandelnden Gegenstandes hinwegführen.

Was die Anwendungen des Verfahrens betrifft, so sind beispielsweise folgende zu erwähnen:

1. Verzinkung von Panzerplatten.

Hierbei wird der Hauptvorteil sein:

- a) dass man die grossen, schweren Platten nicht in ein Metallbad einzutauchen braucht;

- b) dass Erneuerungen der Verzinkung bequem vorgenommen werden können, während die Platten an Ort und Stelle sind.

2. Grosse Maschinenteile, Geschütze, vielleicht ganze Eisenkonstruktionen können mit einem Zinküberzug versehen werden.

3. Eisenguss kann man verzinken bzw. dann auch noch verkupfern (wie z. B. die Säulen von Gaslaternen etc.), wobei man ebenfalls die Möglichkeit hat, den Ueberzug nachträglich an Ort und Stelle reparieren zu können, in gleicher Weise, wie man eben einen Anstrich erneuert.

Das Verfahren kann man ferner anwenden:

4. Zur Verschönerung von Zink-Kunstguss (grössere Stücke) durch Verkupfern oder sonstige Metallüberzüge.

5. Ueberhaupt zum Ueberziehen von Gegenständen:

a) deren Dimensionen das Eintauchen in Bäder misslich erscheinen lassen, mit einem metallischen Ueberzug (Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Zink etc.), sei es als Schutz, sei es zur Verschönerung;

b) deren Befestigungsweise das gewöhnliche Verfahren ausschliesst oder erschwert.

Patentansprüche.

1. Das Verfahren, Gegenstände mit metallischen Ueberzügen zu versehen, bestehend in dem Ueberstreichen der betreffenden Gegenstände mit einem das galvanische Bad enthaltenden und mit der Leitung einer elektrischen Batterie in Verbindung stehenden, durchlässigen Körper (Flanellbausch) in der Weise, dass der zu überziehende Gegenstand den einen Pol bildet, während das transportable Bad (Flanellbausch) den andern Pol der Batterie enthält.
2. Der aus der Metallscheibe *a*, dem Bausch *b* und der Handhabe *C* kombinierte Apparat, welcher in geeigneter Weise mit dem entsprechenden Pol einer Batterie oder eines andern Elektrizitäts-erzeugers durch geschmeidige Leitungsdrähte verbunden ist.
3. Die Anwendung eines elastischen Pinsels (als Ersatz der Metallplatte *a*), welcher den Strom durch geschmeidige Metalldrähte, die in dem Pinsel enthalten sind, zuleitet.
4. Die Sättigung des Bausches des Pinsels durch wiederholtes Eintauchen in frische Flüssigkeit bezw. zu zersetzende Lösung oder durch kontinuierlichen regulierbaren Zufluss.

D.R.P. Nr. 32637. Klasse 48.

John James Callow in Cleveland (Staat Ohio. V. S. A.).

Verfahren zur galvanoplastischen Darstellung von Metallschablonen oder sonstigem durchbrochenem Metallwerk.

Patentiert vom 1. Februar 1885 ab.

Auf einer Platte aus nicht leitendem Stoff, wie Glas, Porzellan oder dergleichen, am liebsten aber Glas, werden die Stellen, welche das Metall einnehmen soll, durch Aetzen, Schleifen oder mit Hilfe der Sandblasmaschine vertieft, während die frei zu haltenden Stellen erhaben bleiben.

Am besten verfährt man in der Weise, dass man, nachdem man die nicht zu versenkenden Stellen mit Asphalt oder anderem geeigneten Stoff durch Aufdrücken oder Aufmalen, oder durch Aufstreichen mit einer Schablone bedeckt hat, die Glasplatte in ein Säurebad bringt und so lange darin lässt, bis die zu versenkenden Stellen tief genug sind.

Diese Stellen müssen so tief sein, als das Metall später Dicke erhalten soll.

Hierauf wird die Platte aus dem Säurebad genommen und nochmals der Wirkung einer Sandblasmaschine ausgesetzt, damit die vertieften Stellen rauh werden und den später aufzutragenden Graphit besser haften machen.

Alsdann wird der Asphaltüberzug mit Benzin abgelöst und die Platte nach Entfernung des Asphalts gut abgetrocknet, während die vertieften Stellen mit dem Benzin befeuchtet bleiben.

Wenn man nunmehr Graphitpulver oder ein anderes leitendes Pulver über die Platte streut, so haftet dieses an den mit Benzin befeuchteten vertieften Stellen, während es sich von den trockenen, erhabenen Stellen leicht abwischen lässt.

Die so vorbereitete Platte wird alsdann in ein elektrolytisches Bad gebracht, woselbst der elektrische Strom den Niederschlag des Metalles auf die mit der Elektrode in Berührung gebrachten, mit Graphit bedeckten, vertieften Stellen niederschlägt.

Wenn das niedergeschlagene Metall so dick geworden, dass es mit den erhabenen Stellen der Matrizenplatte eine Ebene bildet, wird die Platte aus dem Bad herausgenommen und die gebildete durchbrochene Metallplatte von derselben losgelöst.

Die Metallplatte wird alsdann geglättet oder geschliffen und ist für den Gebrauch fertig, während die Glasplatte immer wieder von neuem in dem elektrolytischen Bade benützt werden kann.

Sollen auf diese Weise durchbrochene Metallbeschlüge auf Holzmöbeln oder dergleichen hergestellt werden, so kann man in die vertieften Stellen der Glasplatte noch hier und da Löcher bohren, in welche man kleine Metallstifte steckt. Diese verbinden sich alsdann mit dem niedergeschlagenen Metall und dienen später dazu, die durchbrochene Metallplatte auf ihrer Unterlage zu befestigen.

Man hat bereits früher erhabene oder durchbrochene Metallmuster in der Weise hergestellt, dass man die ganze Glasfläche mit Asphalt oder Firnis überzog, das Muster durch Abkratzen des Firnisses an den betreffenden Stellen herstellte und dann die mit Firnis bedeckt gebliebenen Stellen leitend machte, um später Metall auf galvanoplastischem Wege darauf niederzuschlagen.

Allein dies Verfahren erforderte die Erneuerung des Musters nach jeder Operation, während nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren die Matrize immer wieder verwendet werden kann.

Patentanspruch.

Die Herstellung von Schablonen oder sonstigem durchbrochenen Metallwerk, indem man auf einer Platte von Glas oder sonstigem geeigneten nichtleitenden Stoff die von dem Metall einzunehmenden Stellen durch Aetzen oder Schleifen versenkt anbringt, die versenkten Stellen, wenn nötig, nachher anraucht, dann mit einem Ueberzug aus Graphit oder sonst einem geeigneten leitenden Stoff versieht und die so präparierte Platte in ein elektrolytisches Bad bringt, in welchem sich das Metall auf galvanoplastischem Wege auf die leitend gemachten Stellen der Matrize niederschlägt.

D.R.P. Nr. 34400. Klasse 48.

Dr. Gottfried Wagener und Curt Netto in Tokio (Japan).

Pinsel zur Erzeugung galvanischer Niederschläge.

Zusatz zum Patent Nr. 29844 vom 28. März 1884. Patentiert vom 26. Juni 1885 ab.

Mit den in dem Patent Nr. 29844 beschriebenen Polen war es schwierig, einen gleichmässig glänzenden Niederschlag von Zink auf die Dauer zu erzeugen; ausserdem wurde das Gewebe des Bausches bald durch die Lösung angegriffen. Dagegen hat sich ein Pinsel, der in beiliegender Zeichnung veranschaulicht ist, als zweckmässig erwiesen.

Dieser Pinsel ist folgendermassen hergestellt:

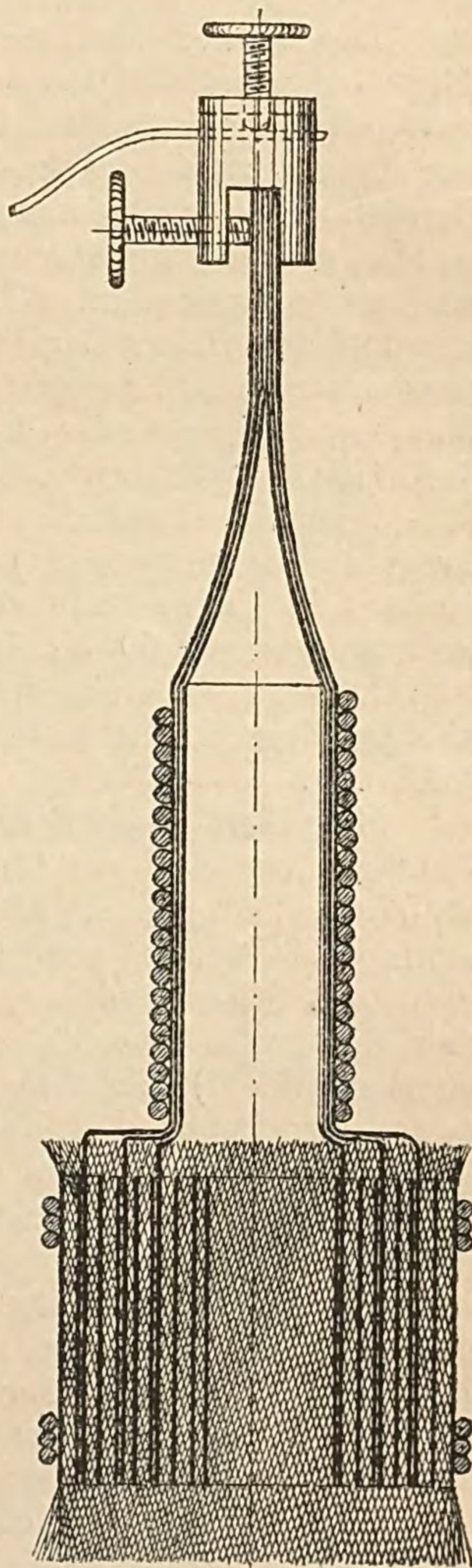
Auf einem 3 bis 5 cm breiten und ungefähr 80 cm langen Zinkblechstreifen wird eine Lage Borsten, Palmbast oder ähnliches Material gelegt und das ganze dann in einer Spirale aufgewickelt; ausserdem wird beim Wickeln in jede Windung in rechtem Winkel ein rechtwinkliger Zinkstreifen eingelegt. Diese Zinkstreifen werden auf einen Holzstab gelegt, mit passendem Isoliermaterial umwickelt, wodurch eine feste Handhabe entsteht, und schliesslich in der Klemme, die den Leitungsdraht hält, vereinigt. Die Grösse des Pinsels ist natürlich verschieden; je grösser der zu bestreichende Gegenstand und je stärker der Strom, um so grösser der Pinsel.

Entsprechend dem zu erzeugenden Metallniederschlag wird anstatt des Zinkblechs anderes Metall für die Spirale und Streifen des Pinsels genommen, dessen Handhabe auch hohl sein kann, um die entsprechende Metallsalzlösung, das Bad, periodisch oder kontinuierlich zuzuführen. Dieser Pinsel nimmt etwaig lockere Niederschläge oder Oxyde mechanisch weg, erzeugt aber eine feste und glänzende Oberfläche.

Patentanspruch.

Zur Ausführung des unter Nr. 29844 patentierten Verfahrens ein Pinsel, welcher aus einem spiralförmig gewundenen Blechstreifen von passendem Metall Zwischenlagen aus Borsten, Palmbast oder dergleichen und in die Spiral-

Fig. 9.



windungen eingelegten, auf einen eventuell hohlen Holzstab aufgelegten und nach aussen isolierten Blechstreifen von gleichem Metall hergestellt ist, welch letztere Streifen in der Klemme, die den Leitungsdraht hält, miteinander vereinigt sind.

D.R.P. Nr. 37596. Klasse 48.

Auguste de Méritens in Paris.

Verfahren, Stahl, Guss- und Schmiedeeisen mittels Elektrizität zu brünieren.

Patentiert vom 25. April 1886 ab.

Der Zweck der vorliegenden Erfindung besteht darin, Stahl, Guss- und Schmiedeeisen durch Brünieren gegen Oxydation zu schützen. Das bisherige Brünieren von Jagd- und Armeegewehren wurde durch eine langwierige und kostspielige Behandlung erhalten und besteht thatsächlich in nichts anderem, als in einer Färbung des Metalls.

Man oxydiert künstlich die Oberfläche, indem man sich verschiedenartig zusammengesetzter Bäder bedient, welche das Metall angreifen oder auf demselben Legierungen oder Amalgame ablagern, oder man verwendete auch hauptsächlich für die Armeegewehre überhitzten Wasserdampf, welcher das Eisenoxyd, Fe_2O_3 , in schwarzes Magnet-eisen (Eisenoxyduloxyd), Fe_3O_4 , umwandelt.

Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man das Metall (Stahl, Guss- und Schmiedeeisen) ganz einfach der Wirkung eines elektrischen Stromes in einem Bade von destilliertem oder gewöhnlichem Wasser aussetzt, das auf 60 bis 70° C. erhitzt wird.

Das zu brünierende Metall wird am positiven Pol angeordnet, während irgend ein anderes Metall oder eine Kohle den negativen Pol bildet.

Man lässt einen Strom von 2 Volts und einer Anzahl von Am-pères proportionell zur Grösse der zu behandelnden Oberfläche durch das Wasserbad gehen. Hierbei bildet sich auf dem Stahl, Guss- oder Schmiedeeisen am positiven Pol augenblicklich eine Schicht des schwarzen Eisenoxyduloxyds, Fe_3O_4 . Sobald dieselbe gleichförmig über die ganze Oberfläche ausgebreitet ist (was binnen wenigen Minuten geschieht), zieht man das betreffende Stück aus dem Bade und lässt es trocknen. Da dasselbe heiss ist, so trocknet es in sehr kurzer Zeit. Dann bürstet man es mit einer gewöhnlichen Bürste, wodurch die schwarze Eisenoxyduloxydschicht stark glänzend wird.

Man giebt hierauf das Stück neuerdings in dasselbe Bad während der gleichen Zeit und lässt denselben Strom wirken. Nach mehreren solchen Operationen wird das Metall vollkommen schwarz wie Ebenholz und widersteht dieser Ueberzug selbst der härtesten Kratzbürste. Das Metall oxydiert nicht, selbst bei einem längeren Aufenthalt im Wasser oder in einem feuchten Behälter.

Der Apparat, welcher sich für die Durchführung des obigen Verfahrens vorzugsweise eignet, besteht aus einem eisernen Bottich, der durch eiserne Querwände in mehrere Abteilungen geteilt ist.

Der Umfang des Bottichs ist mit einem Rahmen aus Holz oder irgend einem isolierenden Material bedeckt.

Dieser Rahmen ist in dem mittleren Teil einer jeden Abteilung mit einer Querstange aus Kupfer versehen, an welche die zu brünierenden Gegenstände aufgehängt werden, und zwar mittels leitender Metalldrähte, welche in das Bad eintauchen.

Der positive Pol (+) des Stromes ist mit einer der Querstangen, der negative Pol (—) mit dem Körper des Bottichs verbunden.

Wie bereits früher erwähnt, wird das destillierte oder gewöhnliche Wasser auf 60 bis 70° C., ja selbst bis auf 100° C. erhitzt.

Das Wasser wird hierdurch besser leitend, das Material dehnt sich aus und wird gleichmässiger angegriffen.

Dem Wasser kann man etwas Eisenchlorür oder Salzsäure zusetzen. Die Oxydation geht dann rascher vor sich, aber das Eisenoxyduloxyd ist weniger zusammenhängend, weil es mit Chloreisen gemengt ist.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, bildet dieses Verfahren eine verkehrte Operation der Galvanoplastik, weil hierbei am positiven Pol, statt am negativen Pol, ein Niederschlag entsteht.

Das auf diese Weise gebildete Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 , ist inniger mit dem Metall in Verbindung, als nach den bisher gebräuchlichen Methoden. Das Verfahren selbst ist höchst einfach, billig und erfordert wenig Handarbeit.

Man kann statt des heissen Wassers auch kaltes Wasser verwenden, doch vollzieht sich dann das Verfahren viel langsamer und die elektromotorische Kraft des Stromes muss erhöht werden.

Patentanspruch.

Das Verfahren, Stahl, Guss- und Schmiedeeisen zu brünieren, d. h. gegen Oxydation dadurch zu schützen, dass man auf der Oberfläche des Metalles durch die Wirkung des elektrischen Stromes in einem Bade von heissem oder auch kaltem Wasser eine stark anhaftende Schicht von Eisenoxyduloxyd (Magneteeisen) erzeugt.

D.R.P. Nr. 37960. Klasse 48.

Hermann Emil Paul Dorn in Leipzig.

Verfahren zur elektrochemischen Metallätzung.

Patentiert vom 2. Juni 1886 ab.

Die bisherigen Methoden der Metallätzung leiden an verschiedenen Mängeln, welche dadurch entstehen, dass die Aetzung ausschliesslich eine Wirkung der angewendeten Säure ist.

Diese Mängel bestehen hauptsächlich darin, dass infolge der nach allen Richtungen hin ungleichmässigen (fressenden) Wirkung der Säure weder scharfe Konturen, noch eine gleichmässige Tiefe der Aetzung zu erreichen sind; dass ferner zur Verminderung des beschriebenen Nachtheiles, soweit dieselbe überhaupt möglich ist, ein sehr umständliches, viel Zeit und Arbeit in Anspruch nehmendes Isolierungsverfahren nötig ist, und dass das Verfahren nur auf Zink anwendbar ist.

Diese Mängel soll das neue, nachstehend beschriebene Verfahren beseitigen.

Die zu ätzende Platte, welche aus jedem beliebigen Metall oder jeder beliebigen Legierung bestehen kann, wird, nachdem die einzuätzende Zeichnung daraufgebracht und nachdem die Stellen der Platte, welche erhaben bleiben sollen, mit einer guten, sowohl gegen die Elektrizität als auch gegen die Wirkung der anzuwendenden Säure schützenden Isolierschicht versehen ist, mit dem einen Poldraht einer galvanischen Batterie leitend verbunden. Den anderen Poldraht der Batterie aber verbindet man leitend mit einer anderen Metall- oder gut leitenden Kohlenplatte (Gegenplatte), deren Fläche der ersten Platte gleich ist. Nun bringt man beide Platten als Elektroden flächenparallel zu einander in ein Bad einer verdünnten Säure, welche das Metall oder die Legierung, aus welchem die zu ätzende Platte besteht, chemisch anzugreifen im stande ist. Man kann auch das Gefäß, in welchem sich das Säurebad befindet, als Gegenplatte benützen.

Der galvanische Strom geht nun von jeder nicht isolierten Stelle der einen Elektrode (Platte) nach der auf dem kürzesten Wege (senkrecht) gegenüberliegenden Stelle der anderen Elektrode, wodurch sowohl die chemische Wirkung der Säure auf das Metall wesentlich verstärkt und daher die Aetzung beschleunigt, als auch bewirkt, dass diese chemische Wirkung in die Richtung des galvanischen Stromes gebracht wird, die Aetzung daher senkrecht nach der Tiefe der Aetzplatte gleichmässig fortschreitet, ohne dass die Isolierschicht unterfressen oder das Metall von der Seite angegriffen wird. Die Aetzung kann bis zu beliebiger Tiefe fortgesetzt werden.

Patentanspruch.

Das Verfahren zur Aetzung von Metall, indem das zu ätzende Metallstück einerseits und ein flächenparallel dazu gestellter Gegenstand aus Metall oder leitender Kohle (Gegenplatte) andererseits als Elektroden eines galvanischen Stromes in einem Säurebad verwendet werden.

D.R.P. Nr. 44512. Klasse 48.

Jos. Krumbach in Aachen.

Vorrichtung zum Einhängen von Stecknadeln in galvanische Bäder.

Patentiert vom 10. Dezember 1887 ab.

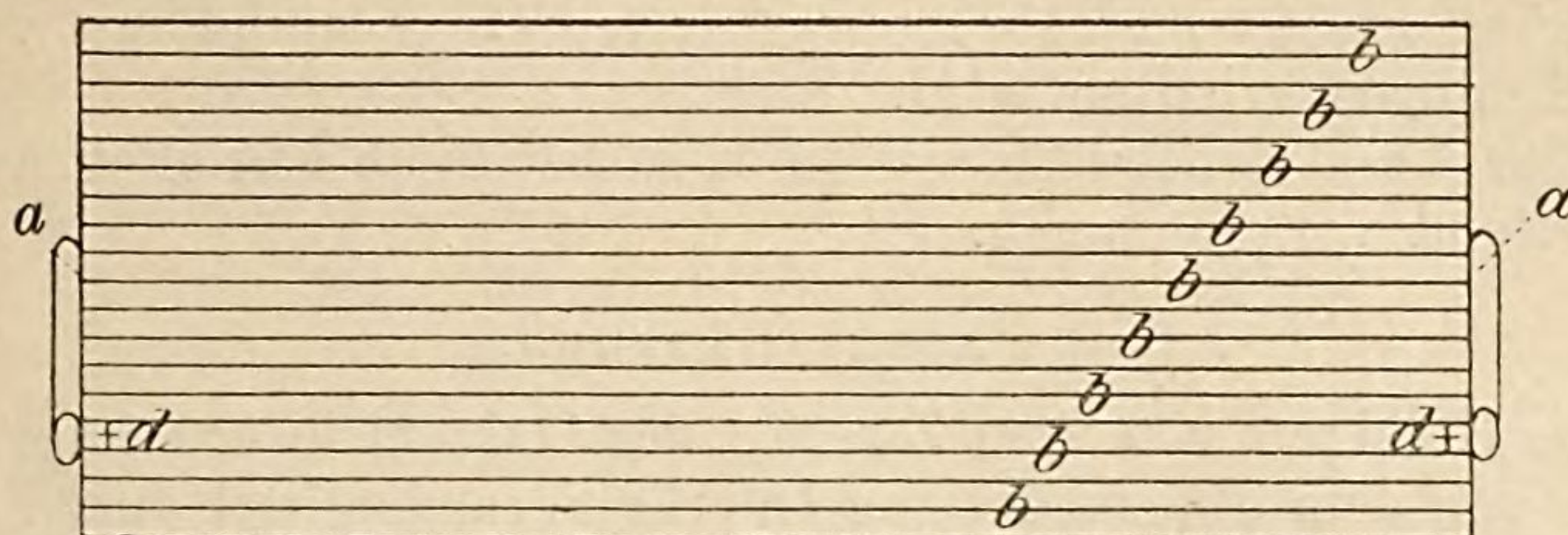
Das hier vorliegende Verfahren in Verbindung mit Benützung des Apparates gestattet vor allem das galvanische Ueberziehen von Stahlstecknadeln mit einem edleren Metall — behufs sicheren Schutzes vor Rost —, auch wenn die Stahlschäfte mit einem Glaskopf, der keine elektrische Stromleitung vermittelt, schon versehen sind.

Aus der beiliegenden Zeichnung ergibt sich die weitere Erklärung und Handhabung des Apparates sehr leicht.

Der Unterteil, Fig. 10, ist derjenige Teil, welcher mit dem negativen Polende einer elektrischen Stromleitung durch Aufhängen an den beiden Haken *a a* verbunden und in ein Metallbad gebracht werden kann. Derselbe besteht aus einem System von Profilstäbchen *b b*, die an ihren beiden Kopfenden in gleichmässigen Abständen voneinander auf einem Metallstück befestigt und so angeordnet sind, dass dieselben

die Stecknadeln, welche mit ihren Schaftenden zwischen die Stäbchen *b b* gebracht werden, durch Festhalten unter dem Kopf an dem gänz-

Fig. 10.



lichen Durchfallen verhindern und gleichzeitig den Schaften eine nach einer Seite hin schräg geneigte Lage geben. Durch diese gezwungene Lage müssen die Metallschäfte mit den Metallstäbchen *b b* in Kontakt kommen. Die Haken *a a* haben eine zur Grundfläche des Unterteiles ebenfalls schräg geneigte Lage, und dadurch verharren die Nadeln in der schrägen Lage, wenn der Unterteil an den Haken *a a* aufgehängt wird.

Patentanspruch.

Eine Vorrichtung zum Einhängen von Stecknadeln, und zwar auch solcher mit Köpfen aus nicht leitendem Material, in galvanische Bäder, bestehend aus einem aus den Profilstäben *b* zusammengesetzten Boden, welcher mittels der Haken *a*, welche durch ihre Stellung die schräge Lage der Stecknadel sichern, und der Nasen *d* mit dem Rahmen verbunden wird.

D.R.P. 46591. Klasse 4.

Hubert Steinach in München.

Verfahren zum Reinigen der zum Zwecke des Galvanisierens imprägnierten porösen Körper von überschüssigem Imprägnierungsmaterial.

Patentiert vom 15. April 1888 ab.

Es ist bekannt, dass poröse Körper behufs Galvanisierens vorher mittels durch Erwärmung flüssig gemachter Lösungsmittel imprägniert werden.

Da manche Imprägnierflüssigkeiten nach dem Herausnehmen des Gegenstandes auf demselben sofort erstarren, so hat man bisher die Formen des Gegenstandes von dem überschüssigen Material durch mechanische oder Lösungsmittel befreit.

Jedoch ist ein solches Verfahren sehr umständlich und unvollkommen und kann auch ohne Verletzung feinerer Teile kaum ausgeführt werden.

Daher wendet der Erfinder ein neues Verfahren an, darin bestehend, dass die Gegenstände, nachdem sie der Imprägnierflüssigkeit entnommen sind, mittels eines unter entsprechendem Druck stehenden

heissen Luft- oder trockenen Dampfstromes oder eines Stromes beliebiger Gasdämpfe abgeblasen werden.

Beim Abblasen tritt durch die Hitze eine Verflüssigung des Imprägniermaterials ein, so dass hierdurch, als auch durch die Kraft des Dampfstromes das überflüssige Imprägnierungsmittel rasch zum vollständigen Abfliessen gebracht und ein imprägnierter Gegenstand mit vollständig reinen Konturen erhalten wird.

Diese beschriebene Operation wird natürlich von oben nach unten fortschreitend vorgenommen.

Patentanspruch.

Das Reinigen von zum Zwecke des Galvanisierens imprägnierten Körpern von dem überschüssigen Imprägnierungsmittel durch Abblasen mittels eines unter Druck stehenden erhitzten Luft- oder Gas- oder eines Dampfstromes.

D.R.P. Nr. 47457. Klasse 48.

Richard Falk in Berlin.

Verfahren für den galvanischen Niederschlag von Zink, Zinn, Kupfer und Nickel.

Patentiert vom 4. Dezember 1887 ab.

Vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von galvanischen Niederschlägen, welche aus Zink oder Zink und Zinn oder Zinn oder Kupfer oder Nickel in Verbindung mit Aluminium bestehen.

Bei dem bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von galvanischen Niederschlägen von Zink verwendete man eine saure Sulfatlösung oder eine alkalische Lösung; dann auch ist eine Lösung von 100 Teilen Alaun und 10 Teilen Zinkoxydhydrat, welches letztere aus Zinksulfat und Kalihydrat hergestellt wurde, vorgeschlagen worden.

Die saure Lösung genügt nicht, da sie einen zu schwachen und wenig haltbaren Niederschlag giebt, die alkalische ist zu kostspielig, bedarf eines sehr starken Stromes und giebt ebenfalls keinen genügenden Niederschlag; die Lösung von Alaun und dem aus Zinksulfat gewonnenen Zinkoxydhydrat bedarf ebenfalls eines sehr starken Stromes und giebt einen zu schwachen und dazu unschönen, streifigen Ueberzug.

Diesen Uebelständen abzuhelpen, ist nun der Zweck der vorliegenden Erfindung. Wie eingehende Versuche dargethan haben, ist zur Erzeugung eines guten Zinkniederschlags ein möglichst hoher Gehalt des Bades an Zink notwendig, und es ist somit der Gehalt des aus Alaun und Zinkoxydhydrat, das durch Fällung von Zinksulfat mittels Kalilaugen gewonnen wurde, hergestellten Bades zu gering an Zink. Dieses hat seinen Grund darin, wie sich bei diesen Versuchen herausstellte, dass das aus Zinksulfat und Kalilauge gewonnene Zinkoxydhydrat, wie bekannt, stets unrein ist und zwar, dass es Kali enthält. Bei der Behandlung der Alaunlösung mit diesem Zinkoxydhydrat wird demnach zuerst das Kali in Lösung gehen, und dann erst Zinkoxyd, woraus die Auflösung so geringer Mengen von Zink sich erklärt. Der Erfinder hat nun gefunden, dass man diesem Uebelstande abhelfen kann, wenn man für die Herstellung eines guten, starken gleich-

mässigen Zinkniederschlag eine Aluminiumchloridlösung mit Metall sättigt, wobei einesteils eine reichliche Lösung von Zink eine gute Neutralisation erreicht und man endlich bei Anwendung eines solchen Bades einen aluminiumhaltigen Metallniederschlag erhält, der eben durch diesen Gehalt an Güte bedeutend gewonnen hat. Dementsprechend wird das den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende Verfahren folgendermassen ausgeführt. Für den galvanischen Niederschlag von aluminiumhaltigem Zink in oder ohne Verbindung mit Zinn sind folgende Bäder geeignet:

1. Eine erhitzte Lösung von Aluminiumchlorid wird unter beständiger Erneuerung des verdampfenden Wassers mit metallischem Zink gesättigt, welcher Lösung man auch noch Zinkchlorid zusetzen kann. Hiernach kann man auch auf 1 kg Aluminiumchlorid etwa 50 g Zinnchlorid zu der soeben erhaltenen Flüssigkeit zusetzen und die Lösung noch etwa eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten können diese Lösungen dann benutzt werden.

2. Eine erhitzte Lösung von Aluminiumchlorid wird wie oben, aber mit metallischem Zinn anstatt Zink gesättigt. Hiernach wird derselben auf 1 kg Aluminiumchlorid 1 kg Zinkchlorid hinzugesetzt, und nach einhalbstündigem Aufkochen und darauffolgendem Erkalten ist dieselbe gebrauchsfertig.

3. Eine erhitzte Lösung von Aluminiumchlorid wird mit metallischem Magnesium oder Aluminium gesättigt. Hiernach wird derselben auf 1 kg Aluminiumchlorid 1 kg Zinkchlorid zugesetzt, und sobald letzteres gelöst ist, werden auf 1 kg Aluminiumchlorid noch etwa 50 g Zinnchlorid hinzugefügt. Nach etwa einhalbstündigem Aufkochen und darauffolgendem Erkalten kann die Lösung benutzt werden.

Für diese soeben beschriebenen Bäder verwendet man zweckmässig eine Anode aus Zink oder eine aus 1 Teil Zink und 2 Teilen Zinn.

4. Zur Erzeugung eines galvanischen Niederschlages von aluminiumhaltigem Zink kann man sich auch einer in erhitztem Zustande mit metallischem Magnesium gesättigten Aluminiumsulfatlösung bedienen. Zu einer solchen setzt man alsdann auf 1 kg Aluminiumsulfat 1 kg Zinkchlorid zu und benutzt sie unter Anwendung einer Zinkanode für den galvanischen Niederschlag nach etwa einhalbstündigem Aufkochen und darauffolgendem Erkalten.

Das Produkt des ersten Bades besteht aus einem Aluminium bzw. Aluminium und Zinn enthaltenden Zinkniederschlag, das der beiden folgenden aus einem Aluminium und Zinn enthaltenden, das des letzten Bades aus einem aluminiumhaltigen Zinkniederschlag.

Unter Anwendung dieser Bäder kann man auf rohem und geschliffenem Guss-, Walz- und Schmiedeisen einen Metallniederschlag in beliebiger Stärke erzeugen, welcher dem Eisen einen wirksamen Schutz gegen Rost verleiht. Dieser Niederschlag ist hart und daher polierbar; ausserdem aber besitzt dieser Niederschlag, namentlich jener aus den drei ersten Bädern, den Vorzug, dass er erheblich weniger der Oxydation ausgesetzt ist als jeder andere Zinküberzug, was sich durch die Anwesenheit von Zinn und Aluminium zur Genüge erklärt.

Zur Erzeugung eines galvanischen Niederschlages von Kupfer, Zinn oder Nickel in Verbindung mit Aluminium bedient man sich einer

im erhitzten Zustande mit metallischem Magnesium oder Aluminium gesättigten Aluminiumchloridlösung bzw. einer auf metallischem Magnesium gesättigten Aluminiumsulfatlösung und einer aus dem entsprechenden Metall (also Kupfer, Zinn oder Nickel) bestehenden Anode.

Der hiermit erzeugte Niederschlag besteht wegen seines Gehaltes an Aluminium aus hartem, bronzeähnlichem Kupfer oder aus hartem, politurfähigem Zinn oder zähem, weissem Nickel.

Patentansprüche:

1. Verfahren, galvanische Metallniederschläge — als Niederschläge von Zink, Zinn und Zink, Zinn, Nickel, Kupfer — haltbar und gleichmässig zu erzeugen, dadurch gekennzeichnet, dass man mit dem betreffenden Metall unter Benutzung eines, basisches Aluminiumsalz enthaltenden, alkalifreien Bades Aluminium mitniederschlägt, so dass man einen aluminiumhaltigen Metallniederschlag erhält.
2. Für die Herstellung des zu dem in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahren zu benutzenden Bades die Anwendung von Aluminiumsalzlösungen, welche man mit einem Metall (als Zink, Zinn, Magnesium, Aluminium) mit oder ohne Hilfe des elektrischen Stromes gesättigt und eventuell mit einem Salz (als Sulfat, Nitrat, Haloïdsalz) des niederzuschlagenden Metalles versetzt hat, zu dem Zweck, ein zur Ausführung des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens geeignetes, aus einer Lösung von basischem Aluminiumsalz und einem Salz des niederzuschlagenden Metalles bestehendes alkalifreies galvanisches Bad zu erhalten.
3. Bei der Anwendung der durch Anspruch 2. gekennzeichneten Lösung als galvanisches Bad die Benutzung einer Anode aus dem niederzuschlagenden Metall.

D.R.P. Nr. 47993. Klasse 48.

Albrecht Edward Barthel in New York.

Verfahren zum Aufschärfen von Werkzeugen und zur Auffrischung von Gravierungen und Damascierungen durch Anwendung von Elektrizität.

Patentiert vom 23. September 1888 ab.

Die Erfindung behandelt ein Verfahren, um unter Anwendung des elektrischen Stromes Werkzeuge, wie Feilen, Fräser, Bohrer, geriffelte Walzen etc., aufzuschärfen, sowie Gravierungen und Damascierungen aufzufrischen.

Das Verfahren unterscheidet sich von den bereits früher versuchten Aetzungen abgenutzter Werkzeuge mittels saurer Aetzlösungen wesentlich dadurch, dass, während beim einfachen Aetzen mit Säuren die Scheideflächen wie die tiefer liegenden Stellen gleichmässig angegriffen werden, die Aetzung nach meinem Verfahren unter Zuhilfenahme eines elektrischen Stromes ungleichmässig und zwar derart verläuft, dass die die höchsten Stellen bildenden Schneideflächen, welche der Kohle zunächst liegen, in anderer Weise angegriffen werden als die tiefer liegenden Stellen. Durch diese ungleichmässige Aetzung

wird aber gerade der angestrebte Zweck des Aufschärfens bezw. Auffrischens erreicht.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht in folgender Weise:

Es wird ein galvanisches Element aus Kohle und dem zu schärfenden oder aufzufrischenden Gegenstande gebildet, wobei als Zersetzungsfüssigkeit eine geeignete Säurelösung, z. B. ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure von bestimmter Konzentration, auf 100 Teile Wasser etwa 3 Teile 66prozentiger Schwefelsäure und etwa 6 Teile 40prozentiger Salpetersäure, in Anwendung kommt. Zu dem Zwecke wird das flache Werkzeug, nachdem es von Fett und Rost gereinigt ist, in kurzem Abstand zwischen zwei Kohlenplatten (cylindrische Werkzeuge etc. zwischen Kohlencylindern) in das Aetzbad getaucht und in metallische Verbindung mit der Kohle gesetzt. Da jetzt ein Stromkreis gebildet ist, in welchem das eiserne Werkzeug gegenüber der Kohlenplatte die Rolle einer Zinkelektrode spielt, so wird es stark angegriffen, nach wenigen Minuten wird es herausgenommen und der abgeätzte Schlamm durch Bürsten und Spülen in Wasser entfernt. Der gereinigte Gegenstand wird alsdann wieder in das Bad gehängt und diese Behandlung so lange wiederholt, bis das Werkzeug die gewünschte Schärfe hat, was je nach seinem abgenutzten Zustande 10 bis 20 Minuten beansprucht.

Der genügend geätzte Gegenstand wird gebürstet, mit Wasser gewaschen, in ein Kalkbad gelegt und mit Sägespänen trocken gerieben; das Werkzeug erhält hierdurch wieder die Brauchbarkeit und das Ansehen eines neuen.

Patentanspruch.

Die Benutzung des elektrischen Stromes zum Schärfen von Werkzeugen, Auffrischen von Gravierungen und Damascierungen etc. in der Weise, dass der zu ätzende Gegenstand als positive Elektrode in einem sauren Aetzbade wirksam ist, durch welches der elektrische Strom fließt.

D.R.P. Nr. 50890. Klasse 48.

Alexander Karl Reinfeld in Wien.

Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer Metallniederschläge auf galvanoplastischem Wege.

Patentiert vom 22. November 1888 ab.

Das Abheben von galvanoplastischen Niederschlägen ist stets mit Schwierigkeiten verbunden, wenn die betreffende Schicht von nur sehr geringer Dicke sein soll und die Anwendung einer trennenden Zwischenschicht aus Fett, Wachs, Harz etc., welche auf die zarten Details der Form immer störend wirkt, ausgeschlossen ist.

Diese Unsicherheit lässt sich beseitigen, wenn man als Zwischenschicht einen entsprechend behandelten Nickelüberzug anwendet. Während sich jedes Metall elektrolytisch mit einer festhaftenden Nickelschicht überziehen lässt, besitzt dieses Metall nur in geringem Grade die Eigenschaft, galvanoplastische Niederschläge festzuhalten.

Unterwirft man die Nickeloberfläche überdies einer Behandlung

mit oxydierenden Körpern oder seifenartigen Mischungen, zum Zwecke, dieselbe von den vertieften Stellen zu befreien und vollständig glatt zu machen, so verliert sie diese Eigenschaft vollkommen, und es wird möglich, leicht abhebbare Metallniederschläge von nur 1—2 tausendstel Millimeter herzustellen.

Eine Oxydationswirkung kann hervorgebracht werden durch Behandlung mit Sauerstoff abgebenden Agentien, z. B. mit Chromaten, Manganaten, oder auch durch entsprechende Erwärmung; als seifenartige Mischungen sind alle Gemenge, welche Fett- und Harzsäuren in Verbindung mit alkalischen Körpern enthalten, z. B. Oelsäure enthaltende Substanzen und Kalk etc., aufzufassen.

Von einer derart vorbereiteten Nickelfläche können alle elektrolytischen Niederschläge — ohne Ausnahme — sehr leicht und anstandslos abgelöst werden.

Soll von einer Druckplatte oder einer beliebigen für dieses Verfahren geeigneten Form ein leicht abhebbarer Metallniederschlag erzeugt werden, so wird diese zunächst auf gewöhnliche Weise vernickelt und die vernickelte Platte oder Form in das gelöste Chromsalz oder Mangansalz (Lösung 1:2) gelegt, nach ca. $\frac{1}{4}$ Stunde herausgenommen und gut abgerieben, oder es wird die vernickelte Platte mit der erwähnten Seife gut, bis der Nickelüberzug vollständig glatt ist, abgerieben. Die so vorbereitete Form ist dann zum Einhängen in den galvanoplastischen Apparat bereit, und können von dieser polierten Nickelfläche äussert dünne, spiegelnde Metallfolien hergestellt werden.

Dieses Verfahren kann zur Erzeugung und Vervielfältigung von Druckplatten für graphische und plastische Zwecke, zur Herstellung von plastischen, glatten, hochglänzend polierten Metallfolien und zu solchen Metallpapieren und Metallpapierwaren für technische und gewerbliche Zwecke angewendet werden.

Patentanspruch.

Das Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer Metallniederschläge auf galvanoplastischem Wege, darin bestehend, die Druckplatte oder die beliebig geeignete Form zuerst mit einem Nickelüberzug zu versehen, oder dass mit Nickel legierte Platten verwendet werden, auf welche dann der Metallniederschlag erzeugt wird, sowie Behandlung dieser Platten mit Chrom- oder Mangansalzen oder seifenartigen Mischungen etc., zum Zwecke, diese Flächen vollständig glatt zu machen, wodurch das leichte Abheben der Metallniederschläge ermöglicht und das nachträgliche Polieren erspart wird.

D.R.P. Nr. 51023. Klasse 48.

Firma J. & G. Kumme in Berlin.

Verfahren zur Herstellung von Metallröhren durch galvanischen Niederschlag.

Patentiert vom 15. Mai 1889 ab.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Röhren aus solchen Metallen, welche sich elektrolytisch aus einer Lösung durch Niederschlag gewinnen lassen; durch dieses Verfahren lassen sich

Röhren ohne Naht und von gleichmässiger, nach Bedarf zu bemessender Wandstärke in beliebigen Längen herstellen, und der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass die mechanische Arbeit des Ziehens, Walzens und Hämmerns, welche bisher zum Strecken kurzer, dickwandiger Rohrstücke in lange, dünnwandige Röhren gebräuchlich war, erspart wird, wodurch auch die mechanischen Vorrichtungen zur Ausführung dieser Arbeit und der Arbeitsraum zur Aufstellung der Vorrichtungen in Wegfall kommen.

Nach dem neuen Verfahren gebrauchen die dünnwandigen Röhren am wenigsten Zeit und Arbeit zu ihrer Vollendung, während beim Ziehen und Walzen von Röhren umgekehrt die geringsten Wandstärken am meisten Zeit und Arbeit zu ihrer Fertigstellung erfordern, überdies bei der starken Dehnung des nicht immer fehlerfreien Materials am leichtesten schadhaft oder ungleichmässig ausfallen. Es ist danach leicht ersichtlich, dass das neue Verfahren insbesondere für die Fabrikation von Röhren mit geringer Wandstärke den grössten Vorteil bietet.

Das Verfahren besteht darin, dass ein Dorn von beliebiger Länge, aus Eisen, Stahl oder anderem geeigneten Material und von dem der lichten Weite des herzustellenden Rohres entsprechenden Durchmesser, in das galvanische Bad gebracht und auf diesem Dorn durch Einleitung des elektrischen Stromes in das Bad ein Niederschlag gebildet wird, dessen Stärke von der Dauer der Elektrolyse und der Beschaffenheit des Bades abhängt.

Nachdem auf dem Dorn ein Niederschlag von der Stärke, die der Wandung der herzustellenden Röhre entspricht, gebildet ist, wird der Dorn aus dem Bad herausgenommen und die Metallumhüllung gegläht und durch Druck komprimiert; dann wird der Dorn herausgezogen, und die Röhre ist fertig. Man kann auch den Dorn erst herausziehen, die Röhre auf einen anderen Dorn von gleicher Stärke aufstecken und dann glühen und von aussen komprimieren, doch ist die erstere Manipulation einfacher.

Um das feste Anhaften des Niederschlages auf dem Dorn zu verhindern und letzteren nach der fertigen Bildung der Röhre ohne Nachteil für die letztere leicht herausziehen zu können, kann der Dorn vor der Bildung des Niederschlages in bekannter Weise mit einem feinen Ueberzug von Graphit oder Blei u. s. w., der zugleich den Dorn gegen die Einwirkung der elektrolytischen Flüssigkeit schützt, überkleidet werden.

Auf diese Weise werden Metallröhren ohne Naht von beliebiger Länge und Stärke und von gleichmässiger und bester Beschaffenheit in kurzer Zeit und ohne andere mechanische Arbeit, als das nachträgliche Glühen und Komprimieren, erzeugt, und es ist dies das einfachste und gewerblich vorteilhafteste der bis jetzt bekannten Verfahren.

Wohl hat man bereits die zum Ausziehen, Auswalzen oder Hämmern bestimmten kurzen, dicken Rohre, anstatt sie zu giessen, dadurch gebildet, dass man ein Rohr von dünnerer Wandstärke mittels galvanischen Niederschlages auf die geeignete grössere Stärke und Gleichmässigkeit brachte; aber dieses Verfahren ist ein wesentlich anderes und bietet keinen greifbaren Nutzen, weil einesteils gezogene, dünne

Rohre als Grundlage vorhanden sein bzw. beschafft werden müssen und anderenteils die ganze mechanische Arbeit des Ziehens, Walzens oder Hämmerns nach wie vor stattfinden muss, um die kurzen, dicken Rohre in längere, dünne Röhren auszustrecken.

Das oben beschriebene neue Verfahren kann ferner in folgender Weise eine teilweise Anwendung zur Herstellung von Röhren aus Streifen fertigen Bleches finden; es wird dann nicht die Röhre selbst, sondern eine glatte und innige Verbindung der Blechkanten an Stelle der sonst durch Lötung gebildeten Naht mittels galvanischen Niederschlages und nachträgliches Glühen und Komprimieren hergestellt.

Der Blechstreifen wird um einen Dorn gerollt, welcher nur auf dem Längsstreifen, wo die Kanten des Blechstreifens zusammenstossen, leitend gemacht ist; auch die auf den Dorn gerollte Blechhülse wird von aussen durch eine Umhüllung geschützt, bis auf den offen bleibenden, die Blechkanten freilegenden Längsstreifen. Dann wird der Dorn mit der Hülse in das galvanische Bad gebracht und der Strom hineingeleitet. Es bildet sich ein Niederschlag in der Länge dieses offenen Streifens, und die Kanten der offenen Blechhülse werden durch diesen Niederschlag besser und haltbarer als durch Lötung verbunden. Nach der Abnahme vom Dorn wird die Röhre glühend gemacht und die Verbindungsstelle durch Komprimieren verebnet. Diese Herstellungsweise liefert gleichfalls ein billiges und brauchbares Fabrikat.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von Röhren aus Kupfer oder anderen im galvanischen Bade niederschlagenden Metallen, bestehend in der Bildung der Rohrwandung durch galvanischen Niederschlag auf einem glatten Dorn, nachträgliches Glühen und äusseres Komprimieren durch Druck der so gebildeten rohrförmigen, vom Dorn abzustreifenden Hülle.
2. Unter Anwendung des im Anspruch 1. bezeichneten Verfahrens die Herstellung von Röhren aus einem um einen Dorn gerollten Blechstreifen durch Bildung eines nur die Kanten desselben fest verbindenden galvanischen Niederschlages, der durch nachträgliches Glühen und Komprimieren verebnet wird.

D.R.P. Nr. 51113. Klasse 48.

G. Greif in München.

Neuerung in der Imprägnierung von porösen, nicht metallischen Körpern zum Zwecke des Galvanisierens.

Patentiert vom 9. Mai 1889 ab.

Gipsfiguren, Gegenstände aus gebranntem Thon u. dergl. müssen bekanntlich, um sie mit einem galvanischen Metallüberzug versehen zu können, vorher imprägniert werden. Man hat dazu bisher Wachs, Ceresin, Stearin, Leinölfirnis u. dergl. verwendet.

An eine vollkommen entsprechende Imprägnierung werden aber Anforderungen gestellt, welchen diese angeführten und ähnliche Körper oder ihre Mischungen durchaus nicht oder nur teilweise entsprechen. Hauptsächlich haben sie den Nachteil, dass sie beim Erkalten oder

Trocknen sich zusammenziehen und dadurch an einzelnen Stellen den Säuren etc. ein Angreifen gestatten und der galvanische Ueberzug mangelhaft wird. Da von dem Imprägnieren das Gelingen eines vollkommen galvanischen Ueberzuges allein abhängt, sind schon sehr viel Versuche gemacht worden, ein entsprechendes Imprägnierverfahren zu finden, dass nicht allein in der Handhabung einfach, sondern auch nicht teuer in der Anschaffung zu stehen kommt.

Nach jahrelangen Versuchen ist es endlich gelungen, eine dementsprechende Imprägniermasse zu erfinden, welche folgenden Anforderungen entspricht.

Im geschmolzenen Zustande durchdringt sie den Gips leicht, und zwar bei einer 120° C. nicht übersteigenden Temperatur, da sonst die Festigkeit des Gipses Schaden leiden würde.

Nach dem Erkalten giebt sie weder durch Verlust von flüchtigen Körpern, noch durch grosse Zusammenziehung auf ein kleineres Volumen Zwischenräume, welche die Imprägnierung ganz oder teilweise illusorisch machen, indem eben dadurch dem Eindringen saurer Flüssigkeiten kein Widerstand geleistet wird.

Sie ist von neutraler Beschaffenheit, wodurch weder der Gips, noch die Kupferschichte, wenn auch erst nach einiger Zeit, angegriffen, und welche selbst in keiner Weise vom sauren Kupferbad verändert wird oder umgekehrt letzteres verunreinigt.

Es kann der Ueberschuss des Imprägniermaterials nach der Imprägnation leicht aus den Vertiefungen der Figuren etc. entfernt werden.

Sie ermöglicht ein leichtes, direktes Graphitieren, und ferner besitzt sie eine gewisse Härte; dabei aber doch auch genügende Elastizität, um den Gipsguss widerstandsfähiger zu machen.

Sie ändert sich bei längerer Imprägnierungsarbeit in ihrer Zusammensetzung nicht und ist möglichst billig und leicht zu beschaffen.

Das neue Imprägniermittel besteht aus 10—30 Proz. Reten und schwarzem Pech (Steinkohlenteerpech oder Holzteepech), welcher Mischung event. etwas Naphthalin beigesetzt werden kann. Die Mischung wird mittels Dampfes oder dergleichen erhitzt und die zu imprägnierenden Körper in die flüssige Masse eingetaucht. Nach kurzer Zeit herausgenommen, sind sie bis tief in das Innere hinein imprägniert. Wie weiter unten noch angegeben, bedürfen die Oberflächen gar keiner besonderen Reinigung, da das Imprägniermittel leicht abläuft.

Das Reten (Methylpropylphenanthren) ist event. in Verbindung mit Naphthalin der einzige Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe, welcher allseitig eine entsprechende Imprägnierung ermöglicht. Die anderen Körper dieser Gruppe können ihres hohen Schmelzpunktes halber nicht in Betracht kommen. Reten (Rohreten) schmilzt nämlich bei ca. 89° C. und wird erst bei verhältnismässig hoher Temperatur flüchtig. Es erniedrigt in bedeutendem Masse den Schmelzpunkt der Mischung und ermöglicht durch eine grössere Leichtflüssigkeit ein leichteres Eindringen derselben in den zu imprägnierenden Körper. Naphthalin — in kleinen Mengen zugesetzt — befähigt das Imprägniermittel, noch leicht den Körper zu durchdringen und nach dem Erstarren etwas zu härten.

Das Reten ist bei den geschilderten Vorzügen auch vollständig

indifferent gegen den Gips (die Kupferschichte), das saure Kupferbad. Ferner hat es die für den vorgesetzten Zweck fast unentbehrliche Eigenschaft, dass es die sonst nach dem Erstarren der Imprägnationsmischungen eintretende Volumenänderung vermindert, indem es sich beim Erkalten ausdehnt. Ausserdem erleichtert es das Eindringen des Peches in den Gipsguss und bewirkt, dass nach dem Imprägnieren die leicht flüssige Mischung aus allen Vertiefungen des Gegenstandes leicht abfließt, so dass kaum noch eine Reinigung derselben notwendig ist. Reten verleiht ferner den Mischungen eine besondere Elastizität.

Es muss noch bemerkt werden, dass die beschriebene Mischung dem imprägnierten Körper, insbesondere dem Gips, grosse Festigkeit und Zähigkeit verleiht, eine vollständige Neutralität besitzt; es sind keine Säuren, wie z. B. Stearinsäure etc., vorhanden und können die damit imprägnierten Gegenstände nach dem Erstarren der Masse sofort direkt ohne Anwendung eines Lackes graphitirt werden.

Patentanspruch.

Die Vorbereitung von porösen, nicht metallischen Körpern zum Zwecke des Galvanisierens durch Imprägnierung mittels einer durch Erhitzen flüssig gemachten Mischung von ca. 10—30 Proz. Reten und schwarzem Pech unter event. Zusatz von etwas Naphthalin, welche Imprägnierungsflüssigkeit durch ihre Leichtflüssigkeit bei verhältnismässig niedriger Temperatur rasch in den Körper eindringt, rasch trocknet und erhärtet und einen homogenen Ueberzug bildet, welcher sich beim Erkalten nicht zusammenzieht und direkt ohne vorherigen Lackanstrich graphitirt werden kann.

Oesterreichische Patente.

A. St. Elmore. Neuerungen in der Erzeugung elektrolytischer Metallniederschläge und an den zugehörigen Apparaten. 13. Sept. 1889.

Englische Patente.

Nr. 6786. J. Thomas, H. Lewis, E. W. Lewis und Th. L. Thomas. Neuerungen am Verfahren und an den Apparaten zum Galvanisieren von Eisenblech. 20. Mai 1886.

Nr. 2266. J. Fearn. Ueberziehen mit einer Legierung von Eisen und Nickel. 29. Aug. 1871.

Nr. 1571. Saunders. Galvanisieren von Eisen und Stahl. 21. Dez. 1889.

Nr. 2623. E. E. de Lobstein. Metallüberzüge. 4. Okt. 1871.

Amerikanische Patente.

Nr. 256494. J. Mulholland. Apparat zum Galvanisieren von Blechen. 18. April 1882.

Nr. 423101. W. H. Winlow. Elektrolytisches Ueberziehen nicht metallischer Gegenstände mit Metall. 11. März 1890.

Nr. 362257. W. L. Dudley. Herstellung eines galvanischen Ueberzuges von Iridium. 3. Mai 1887.

Nr. 403429. L. D. Horsford. Verfahren zum Ueberziehen von Bleiröhren mit anderen Metallen auf elektrolytischem Wege. 14. Mai 1889.

Französische Patente.

Nr. 179721. Bornat. Verfahren zum Galvanisieren aller Gegenstände. 17. Nov. 1886.

Nr. 178123. Montgela. Neuerungen an dem Verfahren zur Fällung von Aluminium durch Galvanoplastik. 23. Aug. 1886.

Nr. 184424. De Méritens. Neues Verfahren zur Verzinkung, Verbleiung und Verzinnung auf elektrolytischem Wege. 24. Juni 1887.

Nr. 93630. Tavernier. Ueberziehung von gravierten Platten mit Bronze oder anderen Legierungen auf galvanischem Wege. 19. Dezember 1871.

Nr. 183320. Schaa'g u. Flurschein & Bergmann. Zusammensetzung eines besonderen Bades zum Ueberziehen von Eisen und Stahl mit einer Metallschicht auf dem Wege der Galvanoplastik. 4. Mai 1887.

Belgische Patente.

Nr. 63064. E. Deutgen. Galvanoplastisches Verfahren zum Ueberziehen von Drähten mit anderen Metallen. 31. Okt. 1883.

Nr. 64606. C. Geitner. Galvanische Niederschläge, resp. Corrosion oder Oxydation metallischer Oberflächen mittels eines beweglichen Bades zu gewinnen. 24. März 1884.

Nr. 69395. D. C. Geitner. Verfahren zur Herstellung von galvanischen Niederschlägen. 24. Juni 1885.

Nr. 79594. A. E. Barthel. Verfahren zur Herstellung fest anhaftender oder abnehmbarer Niederschläge von homogenem und chemisch reinem Eisen in beliebiger Form, Grösse und Dicke durch Behandlung von Erzen, rohem oder anderem Eisen und Stahl auf nassem galvanischem Wege. 18. Nov. 1887.

Verzinnung.

D.R.P. Nr. 16258. Klasse 48.

Alfred Cox in Bristol (England).

Verfahren zur Herstellung einer Zinnlösung zur galvanischen Verzinnung von Metallen, besonders Blei.

Patentiert vom 16. Juni 1881 ab.

Aus einer konzentrierten Lösung von Chlorzinn des Handels (Zinnchlorür und Zinnchlorid) wird das Zinn durch phosphorsaures Natron niedergeschlagen. Dieser Niederschlag (ein Gemenge von phosphorsaurem Zinnoxidhydrat und phosphorsaurem Zinnoxidhydrat) wird gewaschen und in konzentrierter Aetznatronlauge wieder gelöst, nachdem noch ca. 5 Proz. Aetzammoniak der Lösung zugesetzt worden.

Die Lösung wird darauf mit destilliertem Wasser nach Massgabe der Grösse der Oberfläche der zu verzinnenden Objekte und der Stärke des galvanischen Stromes verdünnt.

Die Anwendung ist eine gewöhnliche.

Alle bisher bekannten Zusammensetzungen von Lösungen zum galvanischen Verzinnen schlagen das metallische Zinn mehr oder weniger schwammig nieder. Dies ist bei der Verzinnung von Blei am meisten der Fall, und haftet entweder das niedergeschlagene Metall wenig oder es ist zu spröde und springt beim Biegen des Bleies ab.

Durch die Zusammensetzung der oben beschriebenen Lösung und den erwähnten Zusatz von Aetzammoniak wird eine zu schnelle Ausscheidung des Zinnes vermieden und dasselbe in weisserer und glänzenderer Farbe bei seiner ursprünglichen Biegsamkeit niedergeschlagen, sofern die Stromstärke entsprechend reguliert ist.

Patentanspruch.

Die Anwendung einer mit Aetzammoniak versetzten Aetznatronlösung von phosphorsaurem Zinnoxidhydrat und phosphorsaurem Zinnoxidhydrat in geringerer oder grösserer Verdünnung beim galvanischen Verzinnen behufs Herstellung einer weissen und biegsamen Zinnschicht auf Metallen, vornehmlich Blei.

D.R.P. Nr. 44094. Klasse 48.

Albrecht Edward Barthel in New York und J. C. Julius Möller in Hamburg.

Verfahren, Gusseisen mit Zinn zu überziehen.

Patentiert vom 30. November 1887 ab.

Patentanspruch: Das Verfahren zum Ueberziehen von Metallgegenständen, auf denen Zinn gar nicht oder schwer haftet, mit aufgeschmolzenem Zinn, darin bestehend, dass die Gegenstände in einem Eisenoxidsalzbade bei Verwendung von Anoden aus Eisen vorher mit einem galvanischen Ueberzuge von chemisch reinem Eisen versehen werden, der nach Reinigung und Bestreichen mit einer Chlorzinklösung oder einer Lösung von Salmiak in Chlorzink durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn verzinkt wird.

Englische Patente.

Nr. 1277. T. Fearn. Verzinnen auf galvanischem Wege. 7. April 1873.

Nr. 2580. J. E. Bringham. Verzinnung auf elektrolytischem Wege. 28. Sept. 1870.

Nr. 4302. R. J. Blewitt. Verzinnen von Eisen und anderen Metallen. 11. Dez. 1875.

Amerikanische Patente.

Nr. 371241. E. J. Braddock. Verfahren zum Ueberziehen von Eisen mit Zinn oder seinen Legierungen oder anderen Metallen. 11. Okt. 1887.

Verzinkung.

D.R.P. Nr. 17406. Klasse 48.

Julia Elmore in London.

Neuerungen in dem Verfahren, Eisen zu galvanisieren.

Patentiert vom 11. Oktober 1881 ab.

Der zu galvanisierende eiserne Gegenstand wird zunächst in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (ein Verhältnis von 1 Teil Säure zu 10 Teilen Wasser) an der Oberfläche von allem Rost und allen Unreinigkeiten befreit, darauf in reinem Wasser abgespült, dann in eine Zinksalzlösung eingetaucht und durch einen Kupferdraht oder eine Kupferstange mit dem positiven Pol einer starken dynamo-elektrischen Maschine verbunden. In dieselbe Lösung werden Zinktafeln oder Zinkblöcke eingehängt, welche mit dem negativen Pol der Maschine verbunden sind, letztere dann in Betrieb gesetzt, worauf sofort der Galvanisationsprozess beginnt und der Gegenstand mit einem Zinküberzug versehen wird, dessen Dicke durch längere oder kürzere Dauer des Prozesses bestimmt werden kann.

Nachdem die eisernen Gegenstände auf diese Weise hinreichend verzinkt sind, nimmt man sie aus der Lösung heraus, lässt sie abtropfen und spült sie in kochendem Wasser, worauf sie sofort in Trockenkammern oder in heissen Sägespänen getrocknet werden.

Die auf diese Weise erzeugte Zinkoberfläche hat nach dem Trocknen das Ansehen von befrorenem oder bereiftem Silber und wird nun mit Metallglanz versehen, indem der Gegenstand rasch über ein helles Feuer oder eine rotwarne Metallplatte hingeführt oder auch einige Minuten in eine Heizkammer gebracht wird, deren Temperatur eben ausreicht, das Zink zu schmelzen. Eine zu grosse Hitze ist zu vermeiden, weil das Zink sich dann schwarz färbt oder verflüchtigt.

Ein scheckiges oder wolkiges Aussehen kann dem Ueberzug dadurch gegeben werden, dass man in dem Augenblick, wo das Metall flüssig wird, dem Gegenstand eine geringe Erschütterung erteilt durch einen Stoss oder dergleichen.

Patentansprüche.

1. Galvanisieren von eisernen Gegenständen durch Einhängen in Zinksalzlösungen in der beschriebenen Weise unter Zuhilfenahme dynamo-elektrischer Maschinen.
2. Die Hervorbringung von Metallglanz oder einem scheckigen, wolkigen Aussehen des wie oben erzeugten Ueberzuges durch Erwärmen und Erschütterungen, welche dem erwärmten Gegenstand erteilt werden.

D.R.P. Nr. 45220. Klasse 48.

A. Schaag in Berlin und die Eisenwerke Gaggenau in Gaggenau.
Herstellung eines magnesiumhaltigen elektrolytischen Zinküberzuges auf Eisen und Stahl.

Patentiert vom 13. Mai 1887 ab.

Zur Herstellung eines elektrolytischen Niederschlages von Zink mit Magnesium, eines sehr wirksamen und dauerhaften Schutzmittels gegen den Rost, bereitet man die Lösung auf folgende Weise:

Man löst auf 100 kg Wasser ein Gemenge von 8 kg schwefelsaurem Zinkoxyd, 4 kg schwefelsaurem Magnesium und 20 bis 30 g Quecksilberchlorid oder ein anderes in Wasser lösliches Quecksilbersalz. Als Anode nimmt man eine Zinkplatte, welche der Kathode angemessen gross ist. Die Stromstärke reguliert man ebenfalls nach der Grösse der Kathode und ist für 1 qm Flächengrösse ca. 25 Ampère $\times$ 2 Volt erforderlich.

Zum Ueberziehen von geschliffenen oder polierten Gegenständen mit einem Zinkmagnesiumüberzug bereitet man die Lösung auf folgende Weise: Man löst in siedendem Wasser ein Gemenge von 5 Teilen schwefelsaurem Zinkoxyd, 2 Teilen schwefelsaurem Magnesium und 1 bis 4 Teilen Chlorammonium, so viel als sich auflösen lässt, lässt erkalten und auskrystallisieren. Diese auskrystallisierten Doppelsalze von Zinkammoniak und Magnesiumammoniak benutzt man zur Herstellung eines Bades, und zwar auf 100 kg Wasser 6 kg dieser Doppelsalze und eine geringe Menge einer organischen Säure, so dass die Lösung etwas sauer reagiert; von den organischen Säuren sind hierzu die Zitronen- und Weinsäure am besten geeignet. Als Anode benutzt man auch hier eine Zinkplatte von der Grösse der Kathode. Die Stromstärke ist hier etwas schwächer als bei ersterer Lösung zu nehmen. Will man aber einen Zinkniederschlag mit einem grösseren Gehalt an Magnesium herstellen, so wendet man folgendes Verfahren an und benutzt eine folgendermassen bereitete Lösung: Man bringt ein Gemenge von 2 Teilen Chlorammonium und 1 Teil schwefelsaurem Magnesium in siedendem Wasser zur Konzentration, lässt erkalten und auskrystallisieren. Von diesem Doppelsalz löst man in kaltem Wasser so viel, als sich auflösen lässt, und säuert dann mit einer organischen Säure etwas an, am besten mit Zitronen- oder Weinsäure. Aus dieser Lösung kann man nun mit einer unlöslichen Anode und Anwendung eines kräftigen Stromes metallisches Magnesium ausfällen. Zur Abscheidung einer Zinkmagnesiumlegierung in diesem Bade benutzt man eine Zinkanode entweder direkt im Bade oder indirekt, nachdem man sie in eine poröse Thonzelle gesetzt, mit derselben Flüssigkeit gefüllt und dann in das Bad gesetzt hat. Es richtet sich nun ganz nach der Porosität und Stärke der Thonzelle und Stärke des angewendeten Stromes, wieviel bei der Diffusion Zink durch die poröse Scheidewand geht, und demnach richtet sich auch der Gehalt an Zink in dem Magnesiumniederschlage. In dieser letzteren Lösung können nach dem angegebenen Verfahren auch andere Metalle, als Kupfer, Nickel, Zinn etc., mit Magnesium legiert erhalten werden.

Die Stromstärke hierzu richtet sich ebenfalls nach der Grösse der Kathode und erfordert auf 1 qm Fläche ebensoviel Strom wie bei der ersten Lösung. Sämtliche hier beschriebenen Lösungen müssen von Zeit zu Zeit durch Zusatz in den angegebenen Gewichtsverhältnissen ergänzt werden.

Zu diesem Zweck wird das neu angesetzte Bad mit einem Skalaräometer gemessen und bei der Arbeit in gleicher Konzentration gehalten. Die zu überziehenden Gegenstände müssen alle vorher entweder mit verdünnter Säure gebeizt oder mit dem Sandstrahlgebläse abgeblasen, mit kaustischer Lauge abgelaugt und, in reinem Wasser abgespült, sofort in Lösung gebracht werden.

Durch den Zusatz von löslichen Quecksilbersalzen erhält man einen durchweg gleichmässigen, schön weissen Niederschlag; selbst bei den kompliziertesten Eisengussgegenständen setzt sich in den Vertiefungen regulinisches Metall in beliebiger Stärke an, indem der Uebelstand der Flecken- und Schlamm bildung dadurch ganz fortfällt.

Patentanspruch.

Zur Erzeugung magnesiumhaltiger elektrolytischer Zinküberzüge auf Eisen und Stahl ist die Anwendung eines Bades, bestehend aus einer Lösung von Zink und Magnesiumsulfat und Quecksilberchlorid oder von Zinkammonium-Magnesiumammoniumsulfat, in Verbindung mit Zitronen- oder Weinsäure.

D.R.P. Nr. 49826. Klasse 48.

Aug. Schaag und Richard Falk in Berlin.

Neuerung in der Herstellung zinkhaltiger, galvanischer Niederschläge.

Zusatz zum Patente Nr. 45220 vom 13. Mai 1887. Patentiert vom 29. Dezember 1888 ab.

Nach dem durch D.R.P. Nr. 45220 geschützten Verfahren werden zur Herstellung von magnesiumhaltigen, elektrolytischen Zinküberzügen auf Eisen und Stahl Bäder benutzt, welche Zitronen- oder Weinsäure enthalten. Bei der Ausführung dieses Verfahrens in der Praxis hat sich herausgestellt, dass dasselbe jederzeit mit Sicherheit nur dann ausgeführt werden kann, wenn Zitronen- oder Weinsäure von Zeit zu Zeit dem Bade zugesetzt wird, da das Bad im Verlaufe des Verfahrens immer ärmer an diesen Säuren wird.

Ferner stellte es sich heraus, dass man an Stelle der Zitronensäure oder Weinsäure auch Essigsäure in denselben Mengenverhältnissen und zweckmässig auch unter von Zeit zu Zeit stattfindender Ergänzung der zersetzten oder verflüchtigten Säure benutzen kann.

Weitere Versuche ergaben ferner, dass man bei Benutzung dieser organischen Säuren zur elektrolytischen Herstellung von zinkhaltigen Niederschlägen auch Zinkchlorid und die Salze des Zinks mit den genannten organischen Säuren anwenden kann, und dass es alsdann auf solche Weise möglich ist, ausser den magnesiumhaltigen Zinkniederschlägen auch Niederschläge aus reinem Zink oder aus Zink in Verbindung mit Zinn und Quecksilber zu erhalten.

Demgemäss verfährt man zweckmässig folgendermassen:

Zur Herstellung eines magnesiumhaltigen Zinkniederschlags benutzt man ein Bad, welches in denselben Gewichtsverhältnissen, wie dieselben in der Patentschrift Nr. 45220 angegeben sind, Zinksulfat oder Zinkchlorid, Magnesiumsulfat oder Magnesiumchlorid, Quecksilberchlorid, -Sulfat oder -Nitrat und Zitronen-, Wein- oder Essigsäure in wässriger Lösung enthält.

Zur Herstellung eines reinen Zinkniederschlags benutzt man ein Bad, welches erhalten wird durch Lösen von 5 kg Zinksulfat oder 3 kg Zinkchlorid oder 6 kg Zinkacetat oder -Oxalat in 100 l Wasser, zu welcher Lösung man 10 g Zitronen-, Wein- oder Essigsäure zu-

setzt. Die organische Säure muss während der Benutzung des Bades von Zeit zu Zeit wieder erneuert werden.

Für die Herstellung eines zinnhaltigen Zinkniederschlags benutzt man zweckmässig ein Bad, welches enthalten wird, wenn man in 100 l Wasser 3 kg Zinkchlorid, darauf 150 g Zitronen-, Wein- oder Essigsäure in 600 ccm Wasser und hierin Zinnchlorid bis zur Sättigung löst, worauf beide Lösungen miteinander vereinigt werden. Bei der Benutzung dieses Bades wird ebenfalls die organische Säure von Zeit zu Zeit erneuert. Das Bad zur Herstellung eines quecksilberhaltigen Zinkniederschlags wird erhalten, indem man eine Lösung von 6 kg Zinksulfat oder 4 kg Zinkchlorid oder 8 kg Zinkoxalat oder -Acetat in 100 l Wasser bis zum Sieden erhitzt und unter stetem Umrühren 150 g Quecksilberchlorid, -Sulfat oder -Nitrat zufügt; die so erhaltene Lösung kann nach dem Erkalten als elektrolytisches Bad ebenfalls unter zeitweisem Zusatz der organischen Säure benutzt werden.

Bei Verwendung dieser Bäder zur elektrolytischen Herstellung von zinkhaltigen Niederschlägen benutzt man eine der Grösse der Kathode angemessene Zinkplatte als Anode, ausgenommen bei der Anwendung des Zinkzinnbades, für welches zweckmässig eine Anode aus 98 Proz. Zink und 2 Proz. Zinn zur Benutzung gelangt.

Die anzuwendende Stromstärke ist die gleiche, wie sie in der Beschreibung zu dem Hauptpatent angegeben ist.

Patentansprüche.

1. Bei der Ausführung des durch D.R.P. Nr. 45 220 geschützten Verfahrens der zeitweise Zusatz von Zitronen- oder Weinsäure.
2. Bei den durch D.R.P. Nr. 45 220 und durch Patentanspruch 1. gekennzeichneten Verfahren der Ersatz der Wein- oder Zitronensäure durch Essigsäure.
3. Bei den durch D. R.P.Nr. 45 220 und Patentansprüche 1. und 2. gekennzeichneten Verfahren der völlige oder teilweise Ersatz des Zinksulfats durch Zinkchlorid oder Zinksalze der bei den genannten Verfahren benutzten organischen Säuren.
4. Bei dem durch Patentanspruch 3. gekennzeichneten Verfahren der völlige oder teilweise Ersatz des Magnesiumsulfates durch Magnesiumchlorid.
5. Die Anwendung des durch Patentanspruch 3. gekennzeichneten Bades zur Herstellung von reinen Zinkniederschlägen oder zinn- oder quecksilberhaltigen Zinkniederschlägen ohne Benutzung von Magnesiumsulfat oder -Chlorid, und unter eventuellem Ersatz des Quecksilberchlorids durch Quecksilbersulfat oder -Nitrat für quecksilberhaltige Zinkniederschläge oder unter Ersatz des Quecksilbersalzes durch Zinnchlorid für zinnhaltige Zinkniederschläge ohne Benutzung von Quecksilbersalz für reine Zinkniederschläge.

Englisches Patent.

Nr. 2557. Th. Jenwich. Neuerungen in der elektrolytischen Abscheidung von Zink auf Eisen und anderen Metallen. 22. Februar 1886.

Vernickelung.

D.R.P. Nr. 6741. Klasse 48.

Edward Weston in Newark (V. S. A.).

Verfahren zum Vernickeln von Metallen auf elektrolytischem Wege.

Patentiert vom 15. Dezember 1878 ab.

Bekanntlich lässt sich Nickel auf elektrischem Wege je nach der Natur der zur Verwendung kommenden Lösungen mehr oder weniger gleichmässig niederschlagen. Lösungen von Nickelammoniumsulfat oder Nickelammoniumchlorid haben bisher die besten Resultate ergeben. Diese beiden Lösungen entwickeln unter Einwirkung des elektrischen Stromes Wasserstoffgas. Ein Teil des Doppelsalzes wird hierbei zersetzt, und das niedergeschlagene Metall ist stets hart und hat die Neigung, sich von der Fläche, auf welche es niedergeschlagen wurde, abzublättern. Diese Neigung nimmt in dem Masse zu, als die niedergeschlagene Metallschicht dicker wird. Wahrscheinlich hat die grosse Härte des Niederschlages ihren Grund in der Gegenwart des mit demselben verbundenen Wasserstoffes.

Der aus dem Chlornickel-Chlorammonium gewonnene Niederschlag hat eine eigentümlich matte Oberfläche, lässt sich schwer polieren und läuft an der Luft sehr leicht an.

Der aus dem Doppelsulfat gewonnene Niederschlag lässt sich viel leichter polieren, ist jedoch ebenfalls hart und spröde, und wenn dick, besonders leicht geneigt abzublättern.

Die Lösung des Doppelchlorids lässt sich besser zum Vernickeln von Eisen gebrauchen, während sich die Lösung des Doppelsulfats mehr für das Vernickeln von Messing eignet.

Beide Lösungen ändern während der Elektrolyse ihre Zusammensetzung, es entwickelt sich freies Ammoniak. Infolge dieser Veränderungen in der Lösung ändert sich auch nach und nach das niedergeschlagene Metall in Bezug auf Farbe, Härte und Biogsamkeit. Diese Veränderungen sind bei der Behandlung der Lösung während des Verfahrens die Ursache von grossen Unzuträglichkeiten, welche man selbst bei der Herstellung von dünnen Niederschlägen zu vermeiden wünscht und die in den Fällen, wo ein dicker Niederschlag verlangt wird, fast gar nicht zu überwinden sind. Die vorliegende Erfindung beseitigt diese Missstände in vollkommener Weise. Sie besteht in der Herstellung einer Nickellösung, welche als Elektrolyt stets ihre ursprüngliche Zusammensetzung beibehält.

Erfinder hat nämlich gefunden, dass die Bildung von basischen Nickelsalzen an der Kathode ganz und gar vermieden wird, wenn die zur Verwendung kommende Flüssigkeit eine Lösung von Borsäure oder von Borsäureverbindungen enthält; ferner, dass borsaures Nickel, obgleich in Wasser unlöslich, in vielen Nickelsalzlösungen löslich ist. Lösungen von borsauem Nickel und anderen Nickelsalzen geben einen durchaus gleichmässigen Niederschlag und eignen sich besonders zum Elektroplattieren und Elektrotypieren. Der mit denselben erzielte Niederschlag hat eine schöne weisse Farbe, lässt sich leicht polieren, ist sehr biegsam

und weich und haftet sehr fest an seiner Unterlage. Da ferner die Lösung selbst bei fortgesetztem Gebrauche ihre Zusammensetzung nicht ändert, so ist auch der erzielte Niederschlag stets von derselben Beschaffenheit.

Die Mengenverhältnisse für die Zusammensetzung der Lösung können innerhalb weiter Grenzen variieren, ohne dass hierdurch die Beständigkeit der Lösung alteriert werde.

Eine sehr gute Lösung erhält man mit 5 Teilen Chlornickel und 2 Teilen Borsäure. Ferner ergeben 2 Teile Nickelsulfat und 1 Teil Borsäure ein vortreffliches Resultat. Beide Lösungen kann man dadurch noch verbessern, dass man denselben Aetzkali, Aetznatron oder Aetzkalk so lange zusetzt, als sich der durch den Zusatz gebildete Niederschlag noch auflöst. Der aus diesen Lösungen gewonnene Niederschlag ist in hohem Grade haftend, weich, biegsam und hämmerbar.

Mit Hilfe eines elektrolytischen Bades, welches neben der Nickelsalzlösung Borsäure in freiem Zustande oder in Verbindung enthält, ist man im stande, Nickelniederschläge mit ebensolcher Schnelligkeit und Sicherheit herzustellen, als dies bisher nur bei Kupfer möglich war, und man kann auf diese Weise durch die Elektrolyse beträchtliche Massen gediegenen Nickels gewinnen.

Bisher war es praktisch nicht lohnend, Elektrotypen aus Nickel herzustellen, weil es sehr schwer und mühsam war, die Zusammensetzung der Lösung konstant zu halten und die Stärke des zur Verwendung kommenden Stromes zu regulieren. Auch ging die Abscheidung des Nickels so langsam vor sich, dass die Herstellung von Nickelelektrotypen für den praktischen Gebrauch viel zu kostspielig war. Ferner war der Niederschlag stets sehr spröde und liess sich nicht tempern, ohne seine Form zu verändern. Bei der vorliegenden Erfindung sind alle diese Unzuträglichkeiten vermieden und die Herstellung der Nickelelektrotypen ist praktisch möglich gemacht.

Die Eigenschaft der Borsäure oder ihrer Verbindungen, die Bildung von basischen Salzen von Nickel an der Kathode zu verhindern, ist so gross, dass sogar solche Lösungen, welche bisher eben wegen ihrer grossen Neigung, basische Salze an der Kathode abzusetzen, nicht verwendet werden konnten, durch einen selbst geringen Zusatz von Borsäure verwendbar werden.

Auf diese Weise lassen sich die bisher praktisch nicht verwendbaren Lösungen der Doppelsalze des Nickels mit Kalium, dann von Nickelmagnesiumsulfat und Lösungen ähnlicher Art durch Zusatz einer kleinen Menge Borsäure für sich oder in Verbindungen in wertvolle Elektroplattierlösungen umwandeln. Obgleich die Anwendung der Ammoniakdoppelsalze für Lösungen der fraglichen Art nicht sehr zu empfehlen ist, so lassen dieselben sich doch durch Zusatz von Borsäure sehr verbessern.

Das auf diese Weise niedergeschlagene Metall haftet so fest auf seiner Unterlage, dass es möglich ist, die vernickelten Metallbleche zu stanzen, zu polieren und in die verschiedensten Formen zu bringen, ohne dass der Ueberzug darunter leidet. Ein kleiner Zusatz von Borsäure zu Lösungen von Chlornickelmagnesium, Chlornickelchlornatrium, Chlornickelchlorcalcium und überhaupt zu allen Lösungen von Chlo-

riden oder Sulfaten des Nickels mit den Chloriden oder Sulfaten aller Alkalien oder alkalischen Erden, kann vorteilhaft angewendet werden. Durch Zusatz von Borsäure kann man ferner auch Tartate, Citrate, Acetate und andere Doppelsalze der Alkalien oder alkalischen Erden mit Nickel mit Erfolg für elektrolytische Lösungen verwenden.

Ein anderer Teil der Erfindung besteht in dem Zusatze von Borsäure zu Lösungen von Eisen-, Kupfer- und Kobaltsalzen, überhaupt zu allen in der Galvanoplastik zur Verwendung kommenden Lösungen. Es hat sich nämlich ergeben, dass die Borsäure in allen Fällen das Bestreben hat, die Bildung von Wasserstoffgas zu verhindern und einen regelmässigen elektrolytischen Niederschlag zu liefern.

Hierdurch ist die Herstellung von Messerwaren aller Art, von chirurgischen Instrumenten, Federn und einer grossen Anzahl anderer Gegenstände aus hämmerbarem, biegsamen, auf elektrolytischem Wege dargestellten Nickel möglich geworden, wobei diese Artikel entweder durch direkten Niederschlag des Nickels in passenden Formen oder aus Nickelblechen oder Stangen, welche durch Elektrolyse gewonnen wurden, durch Walzen, Stanzen, Drehen u. s. w. hergestellt werden.

Patentanspruch.

Die Verwendung von Borsäure sowohl in freiem Zustande als auch in Verbindung für elektrische Lösungen, insbesondere Nickel-lösungen.

D R.P. Nr. 19720. Klasse 48.

Ehregott Schröder in Leipzig.

Neuerungen in der Herstellung galvanisch vernickelten Eisen-, Zink- oder Weissbleches.

Patentiert vom 16. November 1881 ab.

Vorliegende Neuerungen bezwecken den Ersatz des bei Herstellung von Blechwaren benutzten teuren Neusilberbleches und des bisher nur auf mechanischem Wege durch Anwendung von Schweissmitteln und des Ausglühprozesses hergestellten nickelplattierten Eisenbleches.

Die Herstellung dieser nickelplattierten Bleche geschieht auf folgende Weise:

Die vorher durch Beizen, Schleifen und Polieren gereinigten, d. h. von allen Unreinigkeiten befreiten Zink-, Eisen- und Weissbleche werden auf galvanischem Wege $\frac{1}{10}$ mm stark, ohne vorherige Kupferplattierung, direkt vernickelt und dann unter einem Walzwerke auf die erforderliche Grösse und Stärke in mässig erwärmtem oder kaltem Zustande gebracht, indem sie mehreremale durch die Walzen geführt werden, bis diese vernickelten Bleche die gewünschte Stärke, hauptsächlich aber eine glatte Oberfläche besitzen, auf welcher letzterer sie dann rasch poliert werden.

Bei dem Weissblech dagegen wird je nach Bedürfnis die Walzung vor und auch nach der Vernickelung vorgenommen, wodurch man ein eleganteres Aussehen und eine gesteigerte Solidität erreicht.

Durch die vorstehend beschriebene Manipulation, die $\frac{1}{10}$ mm stark galvanisch vernickelten Zink-, Eisen- und Weissbleche nachträg-

lich noch zu walzen, wird eine besondere engere, mehr ineinander dringendere Verbindung beider Metalle und gleichzeitig eine glattere, ebenere Oberfläche erzielt, trotzdem die Vernickelung ebenfalls nur eine galvanische ist.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von nickelplattiertem Zink-, Eisen- und Weissblech, darin bestehend, gereinigte, $\frac{1}{10}$ mm starke (ohne vorherige Kupferplattierung) direkt galvanisch vernickelte Metallbleche vorgenannter Art, ohne vorheriges Ausglühen und ohne Anwendung irgend eines Schweissmittels, durch einen Walzprozess glatt, eben und blank zu walzen, auf gewünschte Stärken, bedeutend grössere Haltbarkeit, schöneres Aussehen und solidere Plattierung zu bringen, als es sonst bei nur allein galvanisch vernickelten Blechen möglich wäre.

D.R.P. Nr. 23136. Klasse 48.

Ferdinand Blanda und Auguste Dumas in Bordeaux (Frankreich),

Verfahren zur Vernickelung vorher magnetisierter Gegenstände.

Patentiert vom 12. September 1882 ab.

Die von den Erfindern beim Vernickeln angewendeten Bäder bestehen aus einer Lösung von 120 g Nickelammoniumsulfat in 1 l Wasser. Die zu vernickelnden Gegenstände werden an dem positiven Pol aufgehängt. An dem negativen Pol hängt eine magnetisch gemachte Nickelplatte. Die Gegenstände aus Eisen müssen im voraus poliert, blank geputzt und magnetisch gemacht werden. Hierdurch unterscheidet sich das vorliegende Verfahren von dem bisher üblichen. Die magnetisch gemachten Gegenstände bedecken sich sehr rasch mit einer Nickelschicht; dieselbe ist dauerhafter, regelmässiger und schuppt sich nicht ab.

Die vernickelten Gegenstände sollen die bisher aus Weissblech gefertigten zu ersetzen im stande sein.

Patentanspruch.

Bei der direkten Vernickelung auf galvanischem Wege die Magnetisierung der zu vernickelnden Gegenstände.

D.R.P. Nr. 23716. Klasse 48.

J. Vandermersch in Brüssel.

Verfahren der Vernickelung und Verkobaltierung nach Stärke und Gewicht.

Patentiert vom 12. November 1882 ab.

Patentanspruch: Bei der Herstellung galvanischer Bäder behufs Vernickelung bzw. Verkobaltierung der Zusatz von Benzoe-, Salicyl-, Bor-, Gallus- oder Pyrogallussäure in Kombination mit einem geringen Zusatz von Schwefelsäure bzw. schwefliger, Unterchlor-, Chlor-, Ameisen- oder Salzsäure, um dadurch eine grössere Stärke des Nickel- bzw. Kobaltniederschlags zu erzielen.

Oesterreichische Patente.

Krüss. Zerlegung von technischem Nickel und seinen Salzen, sowie Vernickelung von Gegenständen jeder Art mit reinem Nickel auf galvanoplastischem Wege. 21. Nov. 1889.

Englische Patente.

- Nr. 1548. J. Unwin. Galvanische Vernickelung. 20. April 1877.
Nr. 1626. J. Unwin. Ueberziehen mit Nickel. 21. Juni 1871.
R. M. Prior. Galvanische Vernickelung. 20. Juni 1876.
Nr. 6. J. C. Chaster. Vernickelung. 2. Jan. 1882.
Nr. 3396. E. D. Nagel. Ueberziehung mit Nickel und Kobalt. 30. Dez. 1870.

Amerikanisches Patent.

- Nr. 346258. E. C. Bates. Galvanische Vernickelung. 27. Juli 1886.

Französische Patente.

- Nr. 92825. T. Fearn. Absatz von Nickel und Eisen auf galvanischem Wege. 28. Sept. 1871.
Nr. 92988. Deville-Manot und de Pollone. Absatz von Nickel auf Metallen durch den elektrischen Strom. 12. Okt. 1871.

Vergoldung.

Englische Patente.

- Nr. 3005. G. Haseltine. Ueberziehen von Eisen und Stahl mit Gold und Silber auf elektrolytischem Wege. 16. Nov. 1870.
Nr. 3680. T. Petitjean. Galvanisches Vergolden und Versilbern. 5. Dez. 1872.
Nr. 8613. J. Mayers Davis. Neues Verfahren zur stellenweise elektrolytischen Vergoldung metallischer Gegenstände. 16. Juli 1885.

Französisches Patent.

- Nr. 94219. Clermont. Vergolden von Aluminium. 15. Febr. 1872.

Versilberung.

D.R.P. Nr. 9976. Klasse 48.

Hermann Krupp in Wien.

Verfahren, eine grössere Festigkeit des Silberüberzuges auf Metallwaren herbeizuführen.

Patentiert vom 21. Januar 1879 ab.

Essbestecke und andere Gegenstände, welche aus einer Legierung von Nickel, Kupfer und Zink, die in Oesterreich Packfong und Alpacca, in Deutschland Neusilber, in England German silver, in Frankreich

Maillehort genannt wird, hergestellt sind, werden auf galvanischem Wege mit Nickel überzogen.

Die galvanisch vernickelten Gegenstände werden dann in eine Kupferlösung, wie sie zum galvanischen Verkupfern geeignet ist, eingetaucht und hierauf galvanisch versilbert.

Patentanspruch.

Das Verfahren, eine grössere Festigkeit des Silberüberzuges auf Metallwaren dadurch herbeizuführen, dass die Gegenstände zunächst galvanisch vernickelt, sodann in ein Kupferbad getaucht und darauf galvanisch versilbert werden.

D.R.P. Nr. 44103. Klasse 48.

Adalmar Breden in Wien.

Verfahren zur Herstellung eines nickelhaltigen Silberüberzuges auf Gegenständen aus Eisen, Stahl, Messing, Packfong und verwandten Legierungen.

Patentiert vom 25. Oktober 1887 ab.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Herstellung eines dauerhaften und glänzenden nickelhaltigen Silberüberzuges auf Gegenständen aus Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, Packfong und verwandten Legierungen, darin bestehend, dass man einen auf den Gegenständen hergestellten galvanischen nickelhaltigen Silberniederschlag von einem aus Zinkchlorid und Boraxpulver bestehenden Brei umhüllt, bei schwacher Rotglut aufschmilzt.

Siehe die englischen Patente Nr. 3005 u. 3680 bei Vergoldung.

Amerikanisches Patent.

Nr. 286359. W. K. Williams. Verfahren zur Herstellung von Bädern und Salzen für galvanische Versilberung. 8. März 1883.

Platinierung.

D.R.P. Nr. 42418. Klasse 48.

The Bright Platinum Plating Company Limited in London.

Neuerung in dem Platinierverfahren durch Elektrizität.

Patentiert vom 3. Februar 1887 ab.

Die Erfindung betrifft ein galvanisches Platinier-Verfahren, bei welchem ein Bad zur Anwendung kommt, das so blanke Platinüberzüge entstehen lässt, dass eine weitere Politur überflüssig wird.

Das bei dem in Rede stehenden Platinier-Verfahren angewendete Bad wird in folgender Weise bereitet: Man nimmt eine Lösung von reinem Platin oder von gleichhaltigen Erzen in Königswasser oder eine Lösung von Platinchlorid und macht dieselbe neutral; zu dieser Platinlösung wird alsdann eine schwache Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat zugesetzt und das Ganze nach weiterem Zusatz

einer schwachen Lösung von Ammoniumphosphat ca. 10 Stunden lang gekocht. Die Temperatur, welche bei dem Kochen beobachtet wird, beträgt ca. 100° C. Während des Kochens dieser Lösung wird eine Lösung von Chlornatrium hinzugesetzt und schliesslich etwas Borax beigemischt. Zu einem Bade, welches unter Verwendung der bezüglichen Menge Wasser als Lösungsmittel ca. 4,5 l ergibt, verwendet man:

ca. 28 g Platinchlorid,
„ 560 g Natriumphosphat,
„ 112 g Ammoniumphosphat,
„ 28 g Chlornatrium,
„ 9—10 g Borax.

Während des Kochens der Lösung und des Zusatzes von Chlornatrium tritt eine chemische Reaktion der Bestandteile des Bades aufeinander ein: Das Chlornatrium bildet mit den andern Bestandteilen ein Doppelsalz; der erste Niederschlag ist dunkelbraun, ändert sich jedoch beim weiteren Verlauf des Kochprozesses, da, wie sich annehmen lässt, das Ammoniak verflüchtigt und die Lösung neutralisiert wird. Der Zusatz von Borax soll das in der Lösung etwa vorhandene Eisen unschädlich machen. Das Bad kann entweder bei gewöhnlicher Temperatur angewendet werden oder wird etwas angewärmt. Es muss ein starker elektrischer Strom in Anwendung kommen und die Kathode des Apparates wird zweckmässig in Bewegung erhalten, während die Ablagerung des Platins erfolgt.

Die Ergänzung des Bades wird durch einen einfachen Zusatz von Platin und Kochsalzlösung bewirkt.

Die Dauer der Einwirkung des Bades hängt von der Temperatur desselben, der Entfernung zwischen der Anode und Kathode des Apparates, der Natur des zur Anwendung kommenden Stromes und der Stärke des herzustellenden Ueberzuges ab. Sollen Körper platinirt werden, auf deren Flächen das Platin nicht direkt haftet, so müssen die Flächen erst mit einem Körper überzogen werden, der Platinierung gut aufnehmen kann.

Patentanspruch.

Ein zur galvanischen Blankplatinierung dienendes Bad, bestehend aus der Lösung einer Chlorverbindung von Platin, sowie einer schwachen Natrium- und Ammoniumphosphatlösung, welche unter Zusatz von Chlornatrium und Borax ca. 10 Stunden lang bis auf ca. 100° C. erhitzt werden.

Oesterreichisches Patent.

W. A. Thoms. Neuerungen in dem Platinierverfahren durch Elektrizität. 6. April 1888.

Englisches Patent.

Nr. 10079. W. A. Thoms und A. J. Large. Ueberziehen von Metallen mit Platin auf elektrischem Wege. 12. Juli 1884.

Verkupferung.

Englische Patente.

Nr. 2450. W. H. Maitland. Ueberziehen von Eisen mit Kupfer.
16. Sept. 1871.

Nr. 3181. Pitt. Galvanischer Kupferniederschlag.

Belgisches Patent.

Nr. 64995. A. Martinelli. Roter galvanoplastischer Kupfer-
niederschlag auf Holz. 30. April 1884.

Mangansuperoxyd auf Eisen.

D.R.P. Nr. 52481. Klasse 48.

Alexander E. Haswell und Arthur G. Haswell in Wien.

Verfahren zum galvanischen Ueberziehen von Eisen mit Mangansuperoxyd.

Patentiert vom 13. Oktober 1889 ab.

Die Patina besteht aus einer dünnen, sehr dichten, festhaftenden, auf galvanischem Wege auf dem Eisen niedergeschlagenen Schicht von Mangansuperoxyd.

Das Verfahren besteht darin, dass der auf bekanntem Wege durch Scheuern mit der Metallkratzbürste, durch Dekapieren mit Säuren und Lauge vollständig metallblanke, d. h. von allem Oxyd und Fett vollkommen befreite, zu patinierende Gegenstand als positive Elektrode, als Anode, in das jetzt zu beschreibende Bad, den Elektrolyten, eingehängt wird, wobei die Dauer des Exponierens ungefähr $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde währt.

Das Bad besteht aus einer Lösung eines Manganoxydulsalzes, entweder aus Manganchlorür oder Mangansulfat (schwefelsaures Manganoxydul) und salpetersaures Ammon in Wasser, und kommen Lösungen dieser Mangansalze in Anwendung, welche $\frac{5}{100}$ bis $\frac{5}{10}$ Teile Mangan neben 5 bis 20 Teilen salpetersaures Ammon in 100 Teilen Wasser enthalten.

Sämtliche Lösungen kommen kalt, d. h. bei Zimmertemperatur zur Anwendung.

Für das Verfahren ist nur ein schwacher Strom erforderlich, welcher 0,1 bis 0,2 Ampère entspricht.

Patentanspruch.

Das Verfahren, eine aus Mangansuperoxyd gebildete rost-schützende, festhaftende Patina auf Gusseisen, Schmiedeeisen oder Stahl herzustellen, bestehend darin, den zu patinierenden Gegenstand als positive Elektrode in eine Lösung eines Manganoxydulsalzes und salpetersauren Ammons einzuhängen.

Herstellung von Aluminiumlegierungen.

D.R.P. Nr. 48078. Klasse 48.

Richard Falk und A. Schaag in Berlin.

Herstellung von Aluminiumlegierungen durch galvanischen Niederschlag.

Patentiert vom 22. August 1888 ab.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Niederschlagen von Aluminiumlegierungen, insbesondere von Aluminiumkupferlegierung jeder gewünschten Färbung.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen oder versucht, z. B. Aluminiumkupferlegierung je nach Wunsch von den verschiedensten Färbungen, von der hellsten Farbe bis zum dunkelsten Bronzeton herzustellen.

Dieses lag, wie die Erfinder gefunden haben, einmal daran, dass man Lösungen von ungenügendem Aluminiumgehalt und mit zum Teil ungeeigneten Lösungsmitteln bzw. Zusätzen verwendete, dann aber auch daran, dass es an einem Verfahren oder einer Vorrichtung fehlte, den Farbenton des galvanischen Niederschlages gewissermassen zu regulieren.

Diesem Mangel an einem für obigen Zweck geeigneten Verfahren wird durch vorliegende Erfindung abgeholfen, welche darin besteht, dass man durch geeignete Behandlung der organische Säuren enthaltenden Aluminiumsalzlösung mit Aluminium so konzentrierte alkalische Aluminiumlösungen, wie es bisher nicht gebräuchlich war, benutzt, dass man diese wegen ihrer Alkalinität schlecht leitenden und somit einen starken elektrischen Strom erfordernden Aluminiumlösungen leitungsfähiger macht, und dass man zur Erzielung und Erhaltung des gewünschten Farbentones des Niederschlages die Einwirkung der aus dem betreffenden Aluminiumlegierungsmetall bestehenden Anode auf geeignete Weise einschränkt bzw. reguliert, indem man dieselbe durch eine poröse Scheidewand von dem Bade trennt.

Von diesen neuen Gesichtspunkten aus ist das den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende Verfahren aufgebaut.

Handelt es sich um den galvanischen Niederschlag von Aluminiumkupferlegierung, so stellt man eine möglichst konzentrierte Aluminiumsalzlösung her, zweckmässig durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in irgend einer Säure, als Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure oder Weinsäure, und setzt zu dieser Lösung so viel metallisches Aluminium, als sich unter eventueller Anwendung des elektrischen Stromes darin auflösen lässt. Zu dieser Lösung setzt man, falls dieselbe noch keine Citronensäure oder Weinsäure enthält, eine die Fällung von Aluminiumhydroxyd durch ein Alkali verhindernde, d. i. eine nicht flüchtige organische Säure, als Weinsäure oder Citronensäure, und neutralisiert alsdann unter eventuellem Zusatz von Alkaliphosphaten oder Boraten völlig mit einem Alkali, für welchen Zweck sich die Hydroxyde und Carbonate von Kalium, Natrium oder Ammonium eignen. Dann löst man bis zur völligen Sättigung irgend

eine Kupferverbindung, als salpetersaures, schwefelsaures, salzsaures, essigsaures, basisch kohlensaures, kohlensaures Kupferoxyd, Kupferoxyd, Cyankupfer, in einer konzentrierten, wässrigen Lösung von Cyankalium oder Cyannatrium mit Ammoniak, Kali, Natron oder Ammoniumcarbonat. Diese alkalische Kupferlösung mischt man mit etwa der doppelten Gewichtsmenge der beschriebenen Aluminiumlösung und versetzt diese Flüssigkeit, da deren geringe Leitungsfähigkeit einen starken Strom erfordert und einen reichlichen Niederschlag nicht zulässt, zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit mit Nitraten oder Phosphaten, als Kalium-, Natrium- oder Ammoniumphosphat, zu welchem Zwecke auf 100 l Lösung 1 kg des Nitrates oder Phosphates genügen.

Diese Flüssigkeit kann man dann, zweckmässig kalt, zu dem galvanischen Niederschlag von Aluminiumkupferlegierung benutzen. Für die Anode wird Kupfer angewendet. Dieselbe hängt so lange frei im Bade, bis die niedergeschlagene Legierung die gewünschte Färbung erreicht hat. Um nun diese Färbung dem Niederschlag zu erhalten und um zu verhindern, dass derselbe dunkler bzw. roter wird, muss die Wirkung der Kupferanode geschwächt bzw. reguliert werden, und zwar geschieht dieses, indem man dieselbe in irgend einer Weise von dem Bade durch eine poröse Scheidewand trennt, z. B. indem man sie in eine poröse Zelle bringt, welche man in das Bad eintaucht. Diese poröse Zelle muss natürlich mit Flüssigkeit gefüllt sein, welche die leitende Verbindung zwischen der Anode und Kathode herzustellen geeignet ist, so z. B. mit der Badflüssigkeit selbst oder mit Cyankupferlösung.

Auf diese Weise kann man es erreichen, dass während der Schliessung des Stromes nur so viel Kupfer infolge der Diffusion in Lösung geht, als nötig ist, um das Bad dauernd möglichst gleichmässig zu erhalten. Um dieses auch bezüglich des Aluminiums zu erreichen, ist die Ergänzung desselben durch Aluminiumsalz erforderlich.

Man kann das Kupfer auch, anstatt vermittelt seiner Salze auf oben beschriebene Weise, mit Hilfe des elektrischen Stromes in die alkalisch gemachte Aluminiumlösung hineinbringen, in welchem Falle aber dann noch Alkalien zugesetzt werden müssen.

Handelt es sich um den galvanischen Niederschlag einer Verbindung von Silber oder Gold mit Aluminium, so versetzt man eine Aluminiumlösung, wie dieselbe für die Kupferlegierung hergestellt wurde, mit Cyansilber bzw. Cyangold, und zwar auf 4 Gewichtsteile Aluminiumsalz etwa 1 Teil Cyansilber oder 2 Teile Cyangold. Nach dem Aufkochen und Erkalten der Lösung setzt man noch Cyanwasserstoff zu. Als Anode benutzt man die entsprechenden Metalle, Silber oder Gold, und ergänzt das Bad nach Massgabe des ausgeschiedenen Metalles durch Zusatz der betreffenden Salze.

Für den galvanischen Niederschlag einer Verbindung von Zinn mit Aluminium wird eine wie für den Kupferniederschlag beschriebene neutrale Aluminiumlösung mit Hilfe des galvanischen Stromes mit Zinn gesättigt und eine Zinnanode benutzt.

Handelt es sich um den Niederschlag einer Zinkaluminiumlegierung, so verfährt man in ganz analoger Weise.

Patentansprüche.

1. Herstellung eines galvanischen Niederschlages von Aluminiumlegierungen, dadurch gekennzeichnet, dass ein alkalisches Bad, welches organische, nicht flüchtige Säuren, als Weinsäure, Citronensäure enthält, durch Anwendung von metallischem Aluminium äusserst konzentriert hergestellt, demselben das betreffende Metall, als Kupfer, Gold, Silber, Zinn, Zink, entweder mit Hülfe des elektrischen Stromes oder direkt als Cyanverbindung einverleibt ist, und dass endlich dieses Bad eventuell durch Zusatz eines Alkalinitrates oder Phosphates leitungsfähiger gemacht wurde.
2. Bei dem nach Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahren die Regulierung der Niederschlagsfärbung durch Trennung der aus dem Metall, welches in dem galvanischen Niederschlag neben Aluminium enthalten sein soll, bestehenden Anode von dem Bade durch eine poröse Scheidewand oder Zelle.

Französisches Patent.

Nr. 185017. Burghardt und Twinging. Neuerungen in der Herstellung von Legierungen aus Aluminium und Kupfer durch Elektrolyse. 26. Juli 1887.

II. Elektrolytische Metallgewinnung.

Waren die bisher besprochenen Verfahren im wesentlichen dazu bestimmt, geringwertigere Metalle mit einem Ueberzug edlerer Metalle zu versehen und ersteren dadurch einen höheren Wert zu verleihen, getreue Abdrücke herzustellen u. dgl. m., so dienen die im folgenden zu besprechenden Verfahren direkt zur Herstellung der Metalle, sei es aus unreinen, d. h. mit fremden Bestandteilen gemengten Rohmetallen durch Raffinierung, sei es aus Verbindungen der Metalle, wie sie die Natur darbietet, oder aus Produkten voraufgegangener chemischer Bearbeitung und aus Abfallstoffen.

In der Galvanoplastik im weiteren Sinne (einschl. Galvanostegie, Galvanotypie u. s. w.) werden in den meisten Fällen ganz lösliche Anoden verwendet, die aus denselben Metallen bestehen, wie das niederzuschlagende ist. In der Metallgewinnung stehen diesen Vorgängen am nächsten die Raffinierprozesse, da bei diesen auch die Anode, wenigstens zum grösseren Teile, aus dem zu gewinnenden Metalle besteht. Durch die galvanischen Raffinierungsprozesse ist es ermöglicht worden, gewisse Metalle in einer Reinheit darzustellen, wie sie die heutige Technik verlangt, und wie sie andererseits ohne unverhältnismässig hohe Kosten kaum zu erreichen ist. Es sei hier in erster Reihe das Kupfer erwähnt.

Andere elektrolytische Verfahren lassen Metalle gewinnen, die mannigfache Anwendung finden, deren allgemeinerer Verwertung aber der hohe, durch die hohen Herstellungskosten bedingte Preis hindernd

im Wege stand. War z. B. das Aluminium früher fast ausschliesslich Luxusmetall, so ist es heut schon, rein oder in Legierungen, vielfach in der Technik verwendet. Es ist zu hoffen, ja sicher zu erwarten, dass der rastlose Erfindungsgeist weitere Wege finden wird, die in ihren Verbindungen weit verbreiteten Metalle, deren schätzbare Eigenschaften bekannt sind, der Menschheit dienstbarer und zugänglicher zu machen.

Bei galvanoplastischen Prozessen ist man meistens nicht gezwungen, die Kosten des galvanischen Verfahrens sorgsam zu beachten, da Form und Aussehen der fertigen Gegenstände hier mehr Gewicht haben. Anders dagegen ist es bei der Metallgewinnung. Die Preise der Rohmaterialien sind häufig verschwindend gegen die Gestellungskosten, so dass der Preis des gewonnenen Metalls wesentlich durch letztere bestimmt ist. Hier muss der Techniker und Fabrikant sorgfältig alle Umstände in Rechnung ziehen. Um einen Anhalt zu geben, sind früher einschlägige Gesichtspunkte erörtert worden, soweit sie sich in allgemeinen Formeln ausdrücken lassen.

Die elektrolytische Metallgewinnung kann auf nassem Wege erfolgen, wenn nicht die sekundären Vorgänge zwingen, ein anderes Verfahren einzuschlagen, oder die in Betracht kommenden Körper in gewöhnlichem Zustande Nichtleiter sind; oder der Elektrolyt wird geschmolzen und dann elektrolysiert; oder endlich wird die durch den elektrischen Strom selbst entwickelte Wärme zur Schmelzung der zu verarbeitenden Substanzen benutzt.

Die Deutschen Reichspatente werden uns besonders den Entwicklungsgang zeigen, den die Technik bisher gegangen ist, oder doch wenigstens Versuche zur Lösung der Probleme vorführen.

Allgemeines über elektrolytische Metallgewinnung auf nassem Wege.

Für die Entwicklung der Elektrolyse wurden die theoretischen Arbeiten Kilianis wichtig (Centralbl. f. Elektr. 1884 und Berg- und Hüttenm.-Ztg. 1883). Es waren schon früher Schwefelmetalle als Anoden verwendet worden. Es wird später bei der Aufführung einzelner Verfahren davon zu sprechen sein. Kiliani untersuchte systematisch eine Reihe von wichtigeren Erzen auf ihre Leitungsfähigkeit.

	Gut leitende	Schlecht leitende
Antimon		Grauspiessglanz
Zinn	Zinnstein	Zinnkies Zinnwitter
Silber	Silberglanz Dunkles Rotgiltigerz Lichtes Rotgiltigerz	

	Gut leitende	Schlecht leitende
Blei	Bleiglanz	Weissbleierz Grünbleierz Gelbbleierz Rotbleierz Vitriolbleierz Bournonit
Kupfer	Kupferglanz Buntkupfererz Kupferkies	Rotkupfererz Kupferlasur Malachit Fahlerze Kieselkupfer
Zink		Zinkblende Edles Galmei Kieselzinkerz
Kobalt	Speiskobalt Kobaltglanz Kobaltkies	
Nickel	Rotnickelerz Weissnickelerz Nickelglanz	
Eisen	Schwefelkies Magnetkies Magnet Eisenstein	Speerkies Eisenglanz Spateisenstein Brauneisenstein Bohnerz Kohleneisenstein Titaneisenstein

Alle gut leitenden Erze können direkt als Anoden benutzt und durch die von ihnen ausgeschiedenen elektromagnetischen Bestandteile gelöst, bzw. oxydiert werden. Bei schlecht leitenden müssen nicht oxydierbare Körper, wie Platin, Coaks, Braunstein u. dgl. als Anoden verwendet werden. Die elektronegativen Bestandteile des Elektrolyten können aber dann nur sekundär die Lösung der Erze bewirken. Sind letztere leicht löslich, so kann man sie mit Coaksstücken mischen und in Säcken, durchlöcherten Kisten, porösen Thonzellen u. s. w. als Anoden in die Bäder bringen. Schwer lösliche Erze, wie Zinkblende, müssen vorher durch Rösten löslicher gemacht werden.

Als Material für die Kathoden wählt man am besten dasselbe Metall, wie das niederzuschlagende ist. Als Elektrolyten kommen dabei für den Grossbetrieb nur solche Flüssigkeiten in Betracht, welche durch die Elektrolyse nicht bleibend verändert werden, also die gewöhnlichen Mineralsäuren in Verbindung mit Metallen, wie das nieder-

zuschlagende. Auch das billige Kochsalz wird in Betracht zu ziehen sein, wegen der lösenden Wirkung des Chlors, das bei der Elektrolyse entsteht, als auch wegen seiner Fähigkeit, sonst schwer in Wasser lösliche Verbindungen wie Chlorsilber, Bleisulfat in grosser Konzentration verhältnismässig leicht aufzulösen.

Ein besonderer Vorteil der Elektrolyse besteht darin, dass sie nicht nur die Gewinnung von Metallen, sondern auch die Scheidung mehrerer Metalle ermöglicht. Kiliani unterscheidet zwei Fälle der Metallabscheidung: Entweder sind die Metalle in Lösung und werden dann mit Hilfe unlöslicher Anoden nacheinander an der Kathode gefällt, oder sie sind in festem Zustande. Die Abscheidung an der Kathode erfolgt dann in umgekehrter Reihenfolge, wie die Lösung aus der Anode. Aus Lösungsgemischen scheidet sich zuerst nur das negativste Metall aus, während sich aus Legierungen der Anode immer zuerst das positivste sich wieder löst. Es ergeben sich daraus folgende Regeln:

a) Für Lösungsgemische. Da aus diesen das elektropositivere Metall nur dann neben dem negativen mit ausfällt, wenn das Salz des ersteren sehr überwiegt und der Strom eine bedeutende Dichte hat, so kann man durch eine geringe, den Gehalten der Lösung entsprechend gewählte Stromdichte die Metalle bis zu gewisser Grenze rein abscheiden. Eine vollständige Trennung gelingt bei Anwendung bedeutender elektromotorischer Kräfte nicht. Es ist nötig, verschieden grosse, successiv gesteigerte elektrische Energien anzuwenden; man kann mit elektromotorischen Kräften abscheiden, welche den aus den Wärmetönungen berechneten am nächsten liegen. Die elektromotorischen Kräfte müssen etwas grösser sein, als die berechneten wegen des Widerstandes des Bades.

So wird z. B. eine Silber-Kupferlegierung in Salpetersäure gelöst und neutralisiert. Die Lösung wird zuerst mit einer elektromotorischen Kraft elektrolysiert, die 1,2 Volt nicht übersteigt. Es fällt dann nur Silber. Ist alles Silber ausgefällt, so geht kein Strom mehr durch das Bad. Man dekantiert das Bad von Silber und fällt das Kupfer aus mit einer elektromotorischen Kraft, die grösser ist als 1,2 Volt. Aehnliche Verhältnisse ergeben sich für Blei und Silber aus Bleiglanz.

b) Für Legierungen. Hier löst sich aus der Anode zuerst das Metall, welches die meiste Energie entwickelt, z. B. von silberhaltigem Kupfer zuerst Kupfer, dann Silber. Die Lösung des elektronegativen Metalls kann jedoch nur dann erfolgen, wenn die Anode so reich daran ist, dass nach dem Weglösen des positiveren Metalls noch eine zusammenhängende Masse verbleibt, die den Strom leitet. Ist die Legierung arm an negativem Metall, so fällt dieses als Schlamm zu Boden.

Solange von dem negativeren Metall nichts gelöst wird, schlägt sich das positivere (aus einer Lösung des letzteren) rein nieder. Dann aber mengt es sich mit dem ersteren. Am elektronegativen Metall reiche Legierungen lassen sich also nicht vollständig elektrolitisch scheiden.

Das Resultat der Scheidung ist bedingt: 1. durch das Legierungsverhältnis, 2. die Stromdichte, 3. durch die Natur des

Bades, 4. die physikalischen Eigenschaften des Bades, hauptsächlich Dichte und Kohärenz.

D.R.P. Nr. 6048. Klasse 40.

Emil Andre in Ehrenbreitstein.

Verfahren zur Darstellung von Metallen und Metallverbindungen auf elektrolytischem Wege.

Patentiert vom 1. November 1877 ab.

Sollen aus demselben Rohmaterial zwei oder mehrere Metalle nacheinander oder gleichzeitig ausgeschieden werden, so sind je nach den Eigenschaften derselben verschiedene Wege einzuschlagen.

I. Verarbeitung von Nickelsteinen, Speisen oder unreinen Nickel-, Kobalt-, Kupferverbindungen auf reine Metalle erfordert folgende Massnahmen: Die Rohmaterialien, nicht nur unreine Legierungen, sondern auch Steine und Speisen sind Leiter und werden möglichst in Plattenform (auch als Granalien etc.) als Anoden, mit Klemmschrauben am Leitungsdraht befestigt, in ein saures Bad von verdünnter Schwefelsäure eingehängt, wenn nur Kupfer niedergeschlagen werden soll auf den Kathoden, wozu man Kupfer- oder Kohlenplatten am besten benutzen kann, ohne, je nach Umständen, andere Leiter auszuschliessen. Das gleichzeitig in Lösung gehende Nickel wird nicht gefällt aus saurer Lösung; dies dauert so lange, bis die Lösung bezw. die vorhandene Säure mit Nickel fast gesättigt ist. Die letzte Spur Cu entfernt man, indem man zum Schluss an Stelle des Steines oder der Speise etc. eine Kohleanode anwendet; nach kurzer Stromwirkung ist nun der letzte Rest Cu schnell ausgefällt und die Lösung enthält reinen Nickelvitriol, schwach sauer, mit wenig Eisen.

a) Zur Herstellung von reinem Nickelvitriol hieraus wird wenig Ammon zugesetzt, und unter Luftzuführung (durch Röhren oder Einleiten von Gebläsewind) in Bleipfannen eingedampft. Das Eisen wird hierbei als flockiges Eisenoxydhydrat ausgeschieden und entfernt (durch Abschöpfen, Dekantieren oder Filtrieren), die Lauge eingedampft bis zum Krystallisieren und der Nickelvitriol als solcher verkauft.

b) Zur Herstellung von reinem Nickel aus der erwähnten Lauge wird das Eisen, wie oben erwähnt, abgeschieden und danach aus dem ammoniakalischen Bade das Nickel ausgeschieden; als Kathoden wendet man zweckmässig an: Kohlenplatten oder graphitierte Kupferplatten, oder Nickelplatten, oder solche Substanzen, auf denen das Nickel niedergeschlagen werden soll. Würde man Kohle oder Platin etc. als Anode anwenden, so entsände bald Polarisation und die Wirksamkeit des Stromes der Maschine würde gelähmt und beendet. Deshalb muss man anwenden Anoden aus Eisen- oder Zinkblech oder in anderer Form, die sich unter der Wirkung des Stromes auflösen, oder andere Substanzen, die sich auflösen. Eine Membran, am besten eine Doppelmembran, trennt Anode von Kathode, um Diffusion zu vermeiden; man erreicht dies noch besser, wenn man zeitweise oder kontinuierlich die zwischen den zwei Membranen befindliche Lauge

abzieht; das an der Anode sich bildende Eisen- bzw. Zinkvitriol wird einkrystallisiert und als solches verwertet.

Auf diese selbe Methode kann man auch die in schwefelsaure oder salzsaure Lösung gebrachten kieselsauren Nickelerze (wie die von Neu-Kaledonien oder vom Ural) auf reines Nickel gut verarbeiten.

c) Will man Cu und Ni zusammen niederschlagen, so werden die Steine (Speisen oder andere Rohmaterialien) als Anoden in ein ammoniakalisches Bad (Ammonsulfat) eingehängt; auf Kohlenplatten oder graphitierten Kupferplatten etc. werden beide Metalle zusammen niedergeschlagen, lassen sich abbürsten, auswaschen und wie eine Legierung weiter verarbeiten. Da der Schwefelgehalt des Steines beim Prozess zum Teil in Schwefelsäure umgewandelt wird, so muss man zeitweise entsprechend wenig Ammon zusetzen. Das Eisen wird, wie unter 1a beschrieben, flockig ausgeschieden, ebenso etwaiger Bleigehalt als Superoxyd; bei Arsen- und Ammongehalt ist Vorsicht wegen der Arbeiter nötig. Das zusammen pulverförmig ausgeschiedene Cu und Ni kann man annähernd genau trennen, wenn man das Ni durch Magneten herauszieht; hierzu kann man die Magneten der Maschinen selbst benutzen.

II. Einschaltung wird angewendet, wenn zwei und mehr Metalle getrennt niedergeschlagen werden sollen, wie z. B. beim Scheiden von Au, Ag, Cu unter sich oder von sonstigen Beimengungen (in alten Münzen, Gekrätze oder sonstigen Verbindungen). Die fraglichen Legierungen oder Halbfabrikate werden als Granalien oder in Platten mit Klemmschrauben am Leitungsdraht befestigt und als Anoden eingehängt in ein Bad von $\frac{1}{10}$ verdünnter Schwefelsäure. Zwischen Anode und Kathode wird ein Rahmen befestigt, der wasserdicht an den Wänden schliesst und zweiseitig bespannt ist mit zwei Stück Baumwollentuch oder zwei durchlässigen Membranen, so dass das Bad in zwei Behälter geteilt ist: in einem Teil sind die Anoden, im anderen Teil die Kathoden; der Rahmen selbst zwischen den Membranen ist mit Kupfergranalien, Abfällen etc. gefüllt. Unter Einwirkung des Stromes wird an der Anode Ag und Cu gelöst, während Au und sonstige Beimengungen an der Anode zurückbleiben. Auf dem Wege von der Anode zur Kathode, beim Durchpassieren durch den mit Cu gefüllten Rahmen wird Ag gefällt; zur Kathode wandert eine Cu-Lösung, aus der dort reines, metallisches Cu (chemisch rein) gefällt wird; die Kathode ist von Kohle, Kupfer oder anderer, einem bestimmten Zweck entsprechender Substanz. Sind die im eingeschalteten Rahmen befindlichen Cu-Granalien mit Ag fast bedeckt, so wird der Rahmen oder sein Inhalt ausgewechselt gegen frische Cu-Füllung, während das an den Granalien haftende Zementsilber abgewaschen und fein gebrannt wird.

Der Säureverbrauch wird durch diese Art der Scheidung auf ein Minimum reduziert, die Arbeitslöhne verringert und statt der Masse von oft schwer verwertbarem Kupfervitriol wird chemisch reines Kupfer gewonnen (sehr geeignet für elektrische Leitungen).

Die Einschaltung lässt sich mit Anwendung desselben Prinzips auch so anordnen:

Die Kathoden werden horizontal oder schräg auf den Boden des

Gefäßes gelegt und darüber in einem Einsatzgefäß die Anoden (in Granalien- oder Plattenform); der Boden des Einsatzgefäßes wird durch eine einfache (besser durch eine doppelte) wenig durchlässige Membran gebildet; zwischen beiden Membranen ist im letzteren Fall etwas Spielraum.

Unter der Einwirkung des Stromes entstehen an der Anode wieder Ag- und Cu-Lösungen, die man am tiefsten Punkte allmählich, aber kontinuierlich abführt, während oben frische verdünnte Säure zuströmt. Die Ag- und Cu-Lauge wird abgeführt in ein tiefer daneben stehendes Gefäß, über Cu-Granalien geleitet und entsilbert. Die entsilberte Kupferlauge wird in ein wiederum etwas tiefer daneben stehendes Gefäß an die Kathode geleitet und dort entkupfert. Die entkupferte Lauge wird allmählich und kontinuierlich abgezapft und in ein etwas tiefer stehendes, daneben befindliches Bad und zwar zur Anode geleitet und zum Lösen von Ag und Cu wieder benutzt etc. Das Ganze lässt sich so terrassenartig, selbst turmartig anordnen, je nachdem die Raumverhältnisse es gestatten oder erfordern. Die zwischen den doppelten Membranen befindliche Lauge wird zeitweise, aber ebenfalls kontinuierlich abgezapft, um Diffusion zu vermeiden, um mit der Ag- und Cu-haltigen Lauge zusammen weiter verarbeitet. Mag die Terrasse nun hoch oder niedrig sein, jedenfalls setzt man auf die unterste Stufe derselben drei Reservoirs: No. 1 zum Auffangen der abfließenden Ag- und Cu-Lauge; No. II für die entsilberte Cu-Lauge; No. III für die entkupferte Lauge (verdünnte Schwefelsäure). Unter jedem Reservoir steht ein Druckfass, aus dem durch bekannte Weise vermittelt Luftdruck (durch Luftpumpe erzeugt) die Lauge hoch gedrückt wird in die entsprechenden drei auf der obersten Terrasse stehenden Reservoirs.

Die Gefäße können von Steingut oder Holz sein (besonders sind Petrolfässer bewährt); die Druckfässer können von Holz sein, mit eisernen Reifen bespannt, wenn für die Terrassenhöhe ein Druck von 1 Atmosphäre genügt; für höhere Terrassen nimmt man kleine cylindrische, innen verbleite Kupferkessel.

III. Die Anordnung der Bäder und Pole und deren Beschaffenheit kann, wie aus obigem ersichtlich, je nach örtlichen Verhältnissen und den vorliegenden Rohmaterialien eine sehr verschiedene sein, ohne dass das Wesen des zu patentierenden Verfahrens, die Anwendung der Elektrolyse auf die hüttenmännische Praxis bei Verarbeitung der erwähnten und ähnlicher Metalle und Verbindungen dadurch alteriert wird.

Als Bäder empfehlen sich:

a) zur Abscheidung von Cu aus Verbindungen von Cu mit Ni, Co und anderen Metallen oder Halbmetallen: schwach saure, schwefelsaure Bäder;

b) für die gleichzeitige Fällung von Ni und Cu oder Co und Cu: ammoniakalische Bäder von Ammonsulfat;

c) für die Scheidungen von Au, Ag, Cu voneinander und von anderen Beimengungen: schwach saure, schwefelsaure Bäder;

d) für die Gewinnung von Au, z. B. aus Weissblechabfällen: Aetznatronlauge oder Chlornatriumbäder;



e) für die Verarbeitung von neu-kaledonischen und ähnlichen Nickelerzen empfiehlt sich die Ueberführung derselben in Chloride oder schwefelsaure Lösungen, aus denen das Eisen, wie beschrieben, durch Oxydation mittelst Luft und Ammon abgeschieden wird, die auch während des Stromdurchleitens ammoniakalisch zu erhalten sind.

IV. Polarisationsfreie Anoden nach meinem Patent-Anspruch sind so herzustellen:

A. Aus dem zu verarbeitenden Rohmaterial selbst, wenn dasselbe der Strom leitet; hierzu eignen sich nicht nur Metalle, rein oder unrein, und Legierungen, sondern auch Verbindungen mit Halbmetallen, wie S (Steine), As (Speisen), Sb etc.

B. Ist das Rohmaterial kein Stromleiter, so muss man a) dasselbe auf geeignete Form (als Salz, mit Säuren oder mit Alkalien, oder mit Salzen) in Lösung bringen, und als Anoden verwendet man: Platin, Kohle oder indifferente leitende Substanzen, möglichst in konischer Form, um die anhaftenden Gasblasen abzuleiten, was man durch Rühren, Erwärmen, Bewegen der Anoden, Rotieren derselben befördern kann.

b) Besser noch sucht man in diesem Falle die Polarisation dadurch zu vermeiden, dass man eine lösliche Anode anwendet, welche ein Nebenprodukt liefert, auch wenn dasselbe mit dem Hauptprozess eigentlich in gar keinem Zusammenhang steht, wie oben bei der Herstellung von Nickel aus Nickelvitrinol oder Chlorid, oder aus den in Lösung gebrachten neu-kaledonischen Erzen geschildert ist. Man muss mit den angegebenen Hilfsmitteln (gute Membran, womöglich doppelte) dafür sorgen, dass die an der Kathode befindliche Lauge nicht verunreinigt wird mit der an der Anode aus dem Nebenprozess sich bildenden Lauge; es geschieht dieses durch rechtzeitiges Abziehen und Erneuern der Laugen, besonders der zwischen den Membranen befindlichen Uebergangslauge. Je nach dem Preise und den Eigenschaften der Niederschlagsprodukte eignet sich als Anode zur Erzeugung von Nebenprodukten: Eisen oder Zink, ohne dass je nach örtlichen Verhältnissen andere Metalle ausgeschlossen sind; wichtig und im Anspruch hervorzuheben ist nur das erwähnte Prinzip selbst.

Patentansprüche.

1. Ein Verfahren zur Gewinnung der Metalle aus Nickel, Kobalt und Kupfer enthaltenden, als Anoden dienenden Steinen (Schwefelmetallen) und Speisen (Antimon- und Arsenmetallen) auf elektrischem Wege, in der unter I beschriebenen Weise.
2. Die Einschaltung eines mit Metall gefüllten Rahmens zwischen Anode und Kathode bei der sonst bekannten Fällung der Metalle aus Legierungen auf elektrolytischem Wege, wobei in der unter II beschriebenen Weise das im Rahmen enthaltene Metall ein anderes Metall aus der durchziehenden Lösung desselben auf sich niederschlägt.
3. Die rotierenden konischen Anoden für jede Metallgewinnung auf elektrolytischem Wege, nach dem angegebenen Verfahren.

D.R.P. Nr. 22429. Klasse 40.

Eugenio Marchese in Genua z. Z. in Lyon.

Neuerungen in dem Verfahren zur Gewinnung der Metalle auf elektrolytischem Wege.

Patentiert vom 2. Mai 1882 ab.

Angenommen, das zu behandelnde Erz sei Bleiglanz oder eine Verbindung von Schwefel und Blei.

Dasselbe wird in Stücken oder Körnern in enge Kästen, deren Seitenwände von Blech sind, gefüllt und in die elektrolytische Flüssigkeit gebracht. Die letztere kann in diesem Falle aus einer Lösung von salpetersaurem Blei bestehen.

Auf die Oberfläche des in den Kästen befindlichen Bleiglanzes werden der Länge nach leitende Metallklötze fest aufgelegt und dieselben mit dem positiven Pol der Elektrizitätsquelle verbunden.

Zwischen den Kästen mit Bleiglanz hängt man Platten von Blei oder einem anderen passenden leitenden Stoff auf, welche man mit dem negativen Pol der Elektrizitätsquelle verbindet, und welche die Stelle der Kathode vertreten.

Man füllt nun den Niederschlagbottich mit einer Lösung von salpetersaurem Blei so weit, bis das Niveau derselben etwas niedriger steht wie die Oberfläche des Bleiglanzes in den Kästen, auf welcher die zur Leitung dienenden Metallklötze aufruhend.

Der elektrische Strom, indem er die Lösung passiert, zerlegt das salpetersaure Blei. Das Blei schlägt sich an der Kathode nieder, während gleichzeitig auf dem Bleiglanz Salpetersäure ($\text{NO}^5 + \text{O}$) frei wird. Dieselbe bildet mit dem Bleiglanz salpetersaures Blei.

Die Salpetersäure greift nicht den im Bleiglanz enthaltenen Schwefel an, so lange noch Blei vorhanden ist, um sich mit der Säure zu verbinden, und der Schwefel bleibt in reinem Zustande an der Anode.

Wenn der Bleiglanz nicht rein ist, sondern geringe Mengen von unzersetzbarem Gestein enthält, so bleibt der Schwefel in diesem Gestein verteilt eingesprengt und man braucht ihn nur durch Destillation von demselben zu trennen, gerade so wie man den natürlichen Schwefel von dem Gestein trennt, welches mit demselben in den Schwefelerzen vorkommt.

Das auf der Kathode mehr oder weniger krystallinisch niedergeschlagene Blei wird von Zeit zu Zeit entfernt, damit es nicht in Berührung mit dem Bleiglanz der Anode kommt.

Es wird dann ausgewaschen, umgegossen oder gepresst.

Das Verfahren ist das gleiche, wenn man anstatt salpetersaurem Blei essigsaures Blei als Elektrolyten verwendet.

Die Anzahl und die Grösse der Niederschlagbottiche und der die Anode bildenden Bleiglanzkästen in diesen Bottichen richtet sich nach dem Charakter der Elektrizitätsquelle, welche verwendet wird. Die Bottiche müssen in Bezug auf Spannung so angeordnet sein, dass, wenn nötig, die elektromotorische Kraft auf diejenige Anzahl von Elementen oder Teilen beschränkt werden kann, welche zur Erzeugung der chemischen Wirkung der Zerlegung ausreicht; zu diesem

Zweck müssen die Oberflächen der Elektroden und zugehörigen Teile so beschaffen sein, dass der äussere Leitungswiderstand auf das die Ausnutzung der elektromotorischen Kraftmaschine günstige Mass reduziert wird.

Bei diesem Verfahren darf nur die gerade zur chemischen Arbeit der Zerlegung nötige elektromotorische Kraft angewendet werden; diese Kraft ist gewöhnlich kleiner wie diejenige, welche durch die Zerlegung von Salzen desselben Metalles, welche sich vorher in Lösung befanden, erforderlich sind. Denn infolge der Zersetzung des die Anode bildenden Minerals wird ein Teil der elektromotorischen Kraft geliefert und daher auch im allgemeinen die Erzeugung von polarisierenden Gegenströmen vermieden.

Auf analoge Weise kann Schwefelkupfer behandelt werden, indem als Elektrolyt schwefelsaures Kupfer oder Kupfervitriollösung genommen wird; ebenso die Zinkblende (Schwefelzink) mit schwefelsaurer Zinklösung als Elektrolyte; der Schwefelkies (Verbindung von Eisen und Schwefel) mit schwefelsaurem Eisen oder Eisenvitriollösung als elektrolytische Flüssigkeit und auf dieselbe Weise alle anderen Erze und sonstigen die Elektrizität leitenden schwefelhaltigen Produkte, indem man nur den Elektrolyt dazu passend wählt.

Man wird immer das Metall an der Kathode und den Schwefel mit den Rückständen an der Anode als Niederschlag erhalten, von denen er durch einfache Destillation getrennt werden kann.

Ist das Schwefelmetall von zu geringem Metallgehalt, um als Leiter der Elektrizität zu dienen, so muss dasselbe durch Schmelzung mit reichhaltigeren Erzen konzentriert werden.

Enthält die zu behandelnde mineralische Substanz mehrere Metalle, so kann man zur Gewinnung der Metalle auf verschiedene Arten verfahren:

1. Angenommen, man habe silberhaltigen Bleiglanz, welcher aus Schwefelblei und Schwefelsilber besteht, so kann man als Anfangselektrolyt salpetersaures Blei nehmen. Das Blei schlägt sich an der Kathode nieder; das Silber wird nicht angegriffen und bleibt an der Anode mit dem Schwefel, dem Gestein und einer kleinen Menge Blei. Je nach dem Silbergehalt dieses Rückstandes, welcher von dem Silbergehalt des zu behandelnden Bleiglanzes abhängt, kann man entweder gleich zu dem Abtreiben in einen Kapellenofen oder zu einer Zusammenschmelzung oder Mischung behufs Konzentration übergehen, nachdem man den Schwefel durch Destillation abgeschieden hat. Das Silber und Blei werden in diesem Falle nach dem Grundsatz einer mit grösserer Wärmeentwicklung verbundenen Bildung eines elektrolytischen Bestandteiles voneinander getrennt.

In Gegenwart der Salpetersäure ($\text{NO}^5 + \text{O}$) an der Anode (silberhaltiger Bleiglanz) bildet sich durch das Blei salpetersaures Blei, bei dessen Bildung mehr Wärme frei wird, wie bei der Bildung des salpetersauren Silbers.

Die Trennung des Bleies vom Silber kann auch dadurch herbeigeführt werden, dass man als Anfangselektrolyt essigsaures Blei nimmt nach dem Grundsatz, dass das saure Radikal des angewendeten Elektrolyten sich nicht mit dem einen der beiden voneinander zu trennenden Metalle (Silber) verbinden kann.

2. Zur Behandlung von kupferhaltigem Eisenkies nimmt man schwefelsaures Kupfer als Anfangselektrolyt, bringt die Eisenkiese an die Anode, analog dem Bleiglanz in dem ersten Beispiel, und nimmt Kupferplatten an die Kathode. Durch den elektrischen Strom schlägt sich an der Kathode alles Kupfer nieder, welches die Eisenkiese enthalten, ohne dass sich daselbst Spuren von Eisen zeigen.

Will man einen Teil des sich während der Behandlung bildenden Eisenvitriols, das in dem Bad aufgelöst ist, gewinnen, so zieht man die aus Eisenkies bestehenden Anoden aus der Badeflüssigkeit, welche mit Eisenvitriol gesättigt ist, heraus, und ersetzt dieselben durch leitende Kohlenstücke, wodurch alles in dem Bade enthaltene Kupfer gefällt wird. Nachdem dies geschehen, lässt man die gewonnene Eisenvitriollösung in Krystallisationsbehältern krystallisieren, oder man benutzt dieselbe unmittelbar.

Durch dieses Verfahren erhält man alles in dem kupferhaltigen Eisenkies enthaltene Kupfer als metallisches Kupfer, beinahe allen Schwefel in reinem Zustand als Niederschlag an der Anode, gemischt mit etwas schwefelsaurem Eisenoxydul, von welchem es später durch Destillation getrennt werden kann, und beinahe alles Eisen im Zustande von schwefelsaurem Eisenoxydul.

Der gewonnene Schwefel bietet genügende Vergütung für die zum Schwefeln des Eisens gebrauchte Schwefelsäure.

Will man aber das Eisen der Schwefelkiese nicht in ein Schwefelsalz verwandeln, so setzt man das erstgenannte Verfahren wiederholt fort in derselben Badeflüssigkeit.

Sobald die letztere mit schwefelsaurem Eisenoxydul gesättigt ist, wird das im Schwefelkies enthaltene Eisen nicht mehr angegriffen.

Durch dieses Verfahren gewinnt man alles an der Kathode sich niederschlagende Kupfer, während an der Anode schwefelsaures Eisenoxydul und Schwefel je nach dem durch die Elektrolyse zersetzten schwefelsauren Kupfer sich niederschlägt.

Durch einfache Destillation gewinnt man reinen Schwefel, indem ein Rückstand von schwefelsaurem Eisenoxydul bleibt, welcher während der Wirkung der Elektrolyse nicht angegriffen worden ist. Damit der Schwefel nicht oxydiert, muss auch hier, wie schon früher erwähnt, die elektromotorische Kraft des Stromes ein wenig grösser als diejenige sein, die für die zur Trennung nötige chemische Reaktion erforderlich ist.

Wir kommen nun zu dem anderen Fall, wenn nämlich die zu behandelnde metallische Substanz die Stelle der Kathode einnimmt.

Soll z. B. aus Kupferkies das Metall entfernt werden und man hat Schwefelwasserstoff zur Disposition, so wird man in der Weise elektrolytisch vorgehen, dass man das metallische Sulfurat als Kathode verwendet und als Anode eine unzerlegbare Substanz, wie z. B. leitende Kohle.

Man nehme als Elektrolyt einen Körper, durch dessen Zersetzung durch den elektrischen Strom Wasserstoffgas an der Kathode frei wird, also z. B. Schwefelwasserstoff, d. h. durch Schwefelsäure gesäuertes Wasser (?).

Durch diese Anordnung wird der Schwefel des schwefelhaltigen Erzes in Schwefelwasserstoff verwandelt, der aufgefangen und verwendet wird. An der Kathode bleibt metallisches Kupfer.

Wenn das schwefelhaltige Erz mehrere Metalle enthält, so wird man nur die Entschwefelung erreichen; die Metalle bleiben gemengt an der Kathode. Dieses Gemenge müsste erst behufs Trennung nach dem unter 1. erläuterten Verfahren behandelt werden, wobei es die Stelle der Anode vertritt.

Gerade wie die Entschwefelung eines schwefelhaltigen Erzes auf diesem elektrolytischen Wege, kann man auch die Entfernung des Chlors aus einem chlorhaltigen Erz, z. B. Chlorsilber, oder die Desoxydation (Reduktion) eines oxydierten Erzes (Kupferoxydul, Eisenoxydul etc.) bewerkstelligen.

3. Die Erze oder metallischen Stoffe dienen gleichzeitig zum Teil als Anode, zum Teil als Kathode.

Hat man z. B. Eisenkies und Schwefelkupfer, so kann man die ersteren als Anode und die letzteren Erze als Kathode verwenden, wobei man den Schwefel, der aus dem Schwefelkupfer gefällt wird, als Schwefelwasserstoff und den Schwefel der Eisenkiese als schwefelsaures Eisenoxydul nutzbar verwenden kann, während sich das metallische Kupfer aus dem Schwefelkupfer an der Kathode niederschlägt.

Patent-Ansprüche:

1. Das Verfahren, aus Erzen und anderen Metall führenden Stoffen Metall und Schwefel in der Weise auszuscheiden, dass diese Stoffe, indem dieselben entweder als Anode oder als Kathode dienen, durch einen elektrischem Strom zerlegt werden, ohne dass Polarisation eintritt, wie in vorstehenden Fällen beschrieben.
2. Das Verfahren, Verbindungen mehrerer verschiedener Metalle mit Schwefel in die einzelnen Bestandteile zu zerlegen, wie dieses bei den Beispielen Bleiglanz und Kupferkies beschrieben.
3. Die Anwendung dieses Verfahrens auch bei chlorhaltigen Erzen behufs Scheidung des Chlors von Metall.
4. Die gleichzeitige Anwendung verschiedenartiger Erze oder metallischer Stoffe zum Teil als Anode, zum Teil als Kathode, wie dieses am Schluss der Beschreibung bei Eisenkies und Schwefelkupfer näher ausgeführt.

D.R.P. Nr. 36610. Klasse 40.

Bernhard Möbius in Chihuahua (Mexiko).

Elektroden-Reinigungsapparat.

Patentiert vom 17. Dezember 1884 ab.

Bei der Darstellung von Metallen auf elektromagnetischem Wege ist eine fortwährende Trennung und Entfernung der auf den Elektrodenplatten sich niederschlagenden Metalle und Metalloxyde von den Platten notwendig, um die Bildung von metallischen Auswüchsen und Verbindungen zwischen den Elektroden und die Entstehung von sekundären Strömen zu verhindern.

Der genannte Zweck wird durch ein neues System von fortwährend in Berührung mit den Elektrodenplatten sich hin und her bewegendenden Bürstenpaaren erreicht.

Die betreffenden Bürstenpaare lassen sich nämlich nach Belieben

verstellen, so dass sie in mehr oder weniger inniger Berührung mit den Elektrodenplatten sich befinden. Auch lassen sich die Bürstenpaare mit den Elektrodenplatten bequem aus den Zellen herausheben und wieder in dieselben hinablassen.

Patentansprüche.

An elektrolytischen Zerlegungsapparaten für Gewinnung von Metallen:

1. Der zum Reinigen der Elektrodenplatten dienende Apparat, bestehend aus den auf beiden Flächen der Elektrodenplatten sitzenden, gegeneinander verstellbaren Bürstenpaaren, welche durch Querleisten miteinander verbunden sind und vermittelt der Rahmen hin und her bewegt und mit oder ohne Elektrodenplatten gehoben werden können.
2. Der Bürstenrahmen in Kombination mit den an Stangen drehbaren und durch die Seile bewegten Rührstangen, wodurch gleichzeitig mit dem Abbürsten der Elektrodenplatten eine schwingende Bewegung der Rührstangen in der Zerlegungsflüssigkeit unterhalten wird.

D.R.P. Nr. 38193. Klasse 40.

Georg Leuchs in Nürnberg.

Elektrolytische Darstellung von Kupfer, Zink, Silber, Blei und Bleisuperoxyd vermittelt ihrer Bor- und Kieselfluorverbindungen.

Patentiert vom 13. Mai 1886 ab.

Bei der seither üblichen elektrolytischen Kupferdarstellung vermittelt Kupfersulfates muss die Ausfällung sehr langsam und auf grossen Elektrodenoberflächen erfolgen, wenn dichtes Kupfer erzeugt werden soll; verwendet man dagegen Bor- oder Kieselfluorkupferlösungen, so kann die Ausfällung bei kleiner Elektrodenoberfläche rasch erfolgen und dessenungeachtet noch dichteres Kupfer erhalten werden.

Die elektrolytische Darstellung von dichtem Zink gelingt unter Ausschluss alkalischer Bäder schwer; dagegen erhält man bei Verwendung von Bor- oder Kieselfluorzinklösungen leicht dichtes und glänzendes Zink.

Das Blei lässt sich weder aus salpetersaurer noch essigsaurer Lösung in cohärentem Zustande fällen; verwendet man dagegen Bor- oder Kieselfluorbleilösungen, so kann leicht dichtes, glänzendes Blei erhalten werden; ebenso fällt Silber dicht und glänzend.

Elektrolysiert man solche Bleilösungen unter Anwendung nicht angreifbarer Elektroden, so erhält man gleichzeitig auf der einen Elektrode einen dichten Bleiüberzug, auf der anderen dichtes Bleisuperoxyd. Verbindet man hierauf beide Elektroden, so wird elektrische Energie frei unter Rückbildung der ursprünglichen Bleilösung.

Diese Bor- und Kieselfluormetalllösungen sind daher vorzüglich geeignet zur Herstellung galvanoplastischer Niederschläge und von galvanischem Kupfer-, Zink-, Blei- und Silberüberzügen; ferner zur elektrolytischen Reindarstellung dieser Metalle; zur gleichzeitigen Gewinnung von Blei und Bleisuperoxyd, sowie zur Uebertragung elek-

trischer Energie, wobei ausserdem nach bekannten Methoden gearbeitet wird. Man nimmt die Lösungen nicht zu schwach und kann die Bor- und Kieselfluorverbindungen auch gemischt verwenden. Freie Bor- oder Kieselfluorwasserstoffsäure schadet nur bei der Darstellung von Zink. Bei gleichzeitigem Ausfällen von Blei und Bleisuperoxyd behufs Uebertragung elektrischer Energie verwendet man zweckmässig Elektroden aus Natur- oder künstlicher, kaolinhaltender oder kaolinfreier Kohle, und zwar für das Blei von glatter, für das Superoxyd von zackiger Oberfläche. Anstatt der Zacken sind auch Koksstücke verwendbar.

Was die Stärke der Lösungen anlangt, so verwendet man zweckmässig Bor- oder Siliciumfluormetalllösungen, welche im Liter 300 g Blei oder ebenso viel Silber, oder 100 g Kupfer oder ebenso viel Zink enthalten, doch ist die ängstliche Einhaltung dieser Konzentrationen keineswegs erforderlich.

Die geeignetste Temperatur der Lösungen ist die mittlere Zimmertemperatur, indessen zeigen selbst bei -2°C . sowie bei $+40^{\circ}\text{C}$. die galvanischen Fällungen noch gute Beschaffenheit.

Geeignete Spannungen sind: für die Fällung von Silber 0,5 bis 0,7 Volt, für Kupfer 1 Volt, für Blei 1,3 Volt, für Zink 1,5 Volt unter Anwendung von Anoden aus denselben Metallen, für die gleichzeitige Ausfällung von Blei und Bleisuperoxyd unter Verwendung nicht angreifbarer Elektroden 3,3 Volts. Für die meisten Zwecke können diese Spannungen aber noch erhöht werden.

Patentanspruch.

Die elektrolytische Darstellung von Kupfer, Zink, Silber, Blei und Bleisuperoxyd vermitteltst ihrer Bor- und Kieselfluorverbindungen behufs der Verwendung zu elektrotechnischen und industriellen Zwecken.

D.R.P. Nr. 41061. Klasse 40.

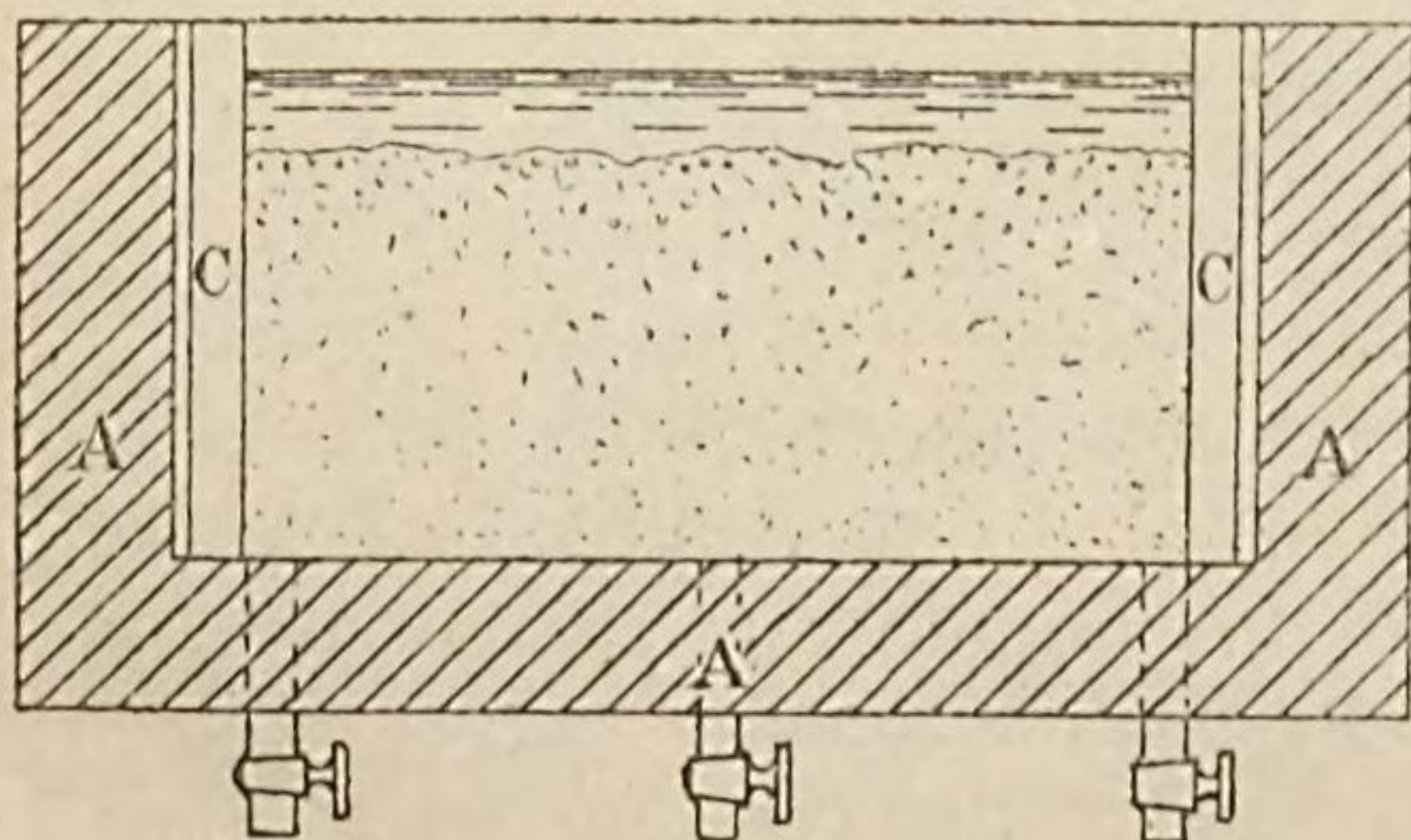
Carlos Stolp in Santiago de Chile.

Neuerung in dem Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen aus Erzen und Schmelzprodukten und Einrichtung dazu.

Patentiert vom 12. November 1886 ab.

Die natürlichen Erze oder geschmolzenen Mineralien werden gemahlen und dann in Kasten gebracht, welche zweckmässig aus geharztem Holze oder anderem die Elektrizität nicht leitenden Material bestehen. Die Grösse der Kasten richtet sich nach der elektrischen Leitungsfähigkeit der Erze. Gewöhnlich sind dieselben zwei- bis dreimal länger als breit.

Fig. 11.



In Fig. 11 ist ein derartiges Gefäss A, bei welchem die Kopfenden mit Kohlenplatten c belegt sind, zur Anschauung gebracht. Jedes dieser Gefässe wird

zunächst mit gemahlenem Erz angefüllt, welches dann mit Kochsalzlösung oder Meerwasser so weit getränkt wird, dass die Flüssigkeit

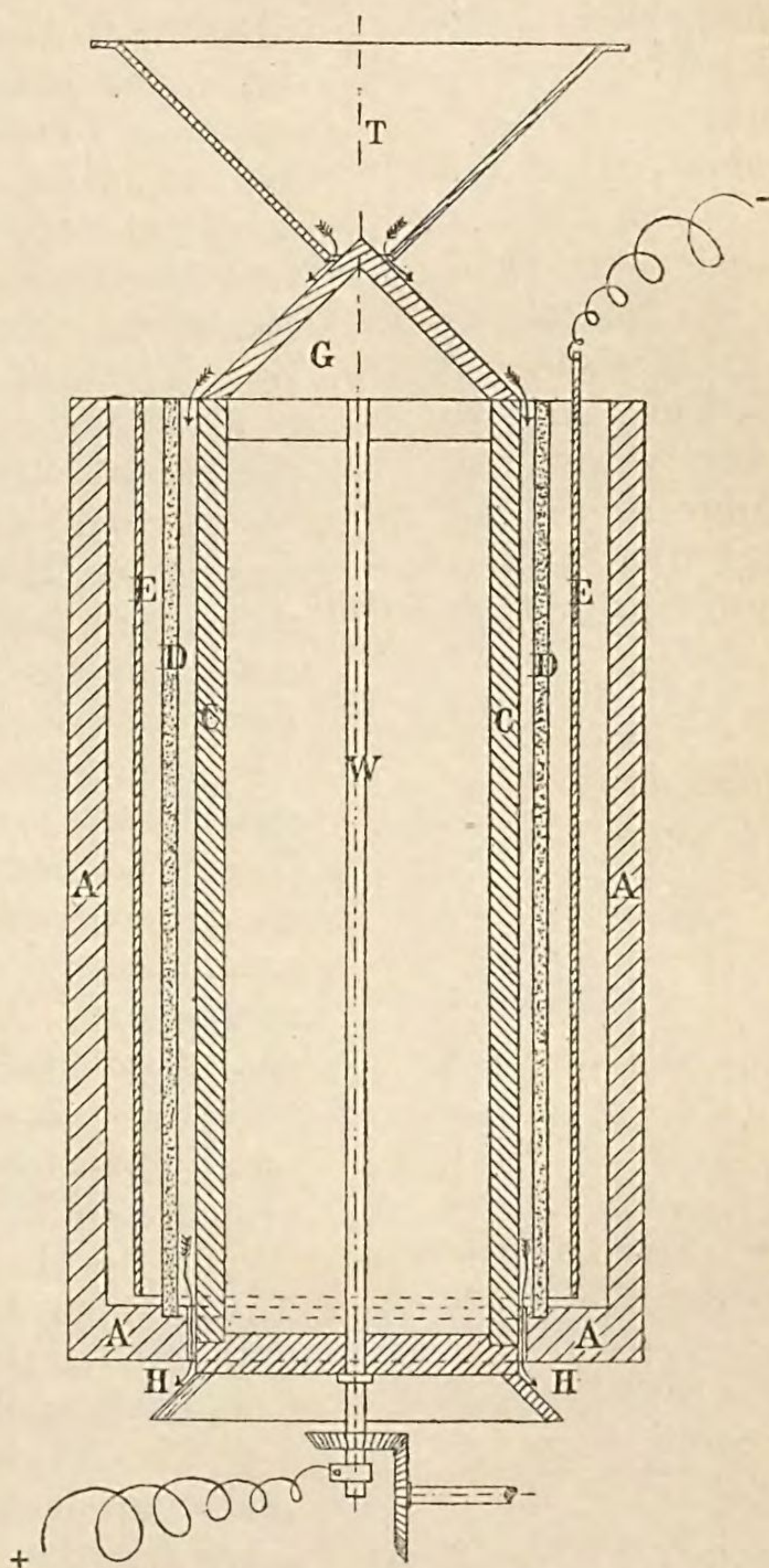
nicht ganz bis zum oberen Rande der Erze reicht. Hierauf macht man die eine der Kohlenplatten *c* zur Kathode, die andere zur Anode. Der elektrische Strom darf jedoch nur so stark sein, dass das durch die Zersetzung der Salzlösung entstehende Chlor in *statu nascendi* die in den Erzen vorhandenen Metalle sofort chloriert, ohne dass freies Chlor hierbei abdunstet. Die Chlorierung wird in der Reihenfolge der grösseren oder geringeren Verwandtschaft derselben zum Chlor vor sich gehen. Ist das zu behandelnde Erz nicht genügend leitend, so dass die Masse dem elektrischen Strome einen zu grossen Widerstand entgegensetzt, so mischt man der Erzmasse eine geringe Quantität fein gepulverter Holzkohle bei.

Sobald nun die Erze gut chloriert sind oder die Salzlösung vollkommen zersetzt ist, werden sie mit einer grösseren Menge der gleichen Lösung versetzt. Nachdem die Masse, um die Chlormetalle in Lösung zu bringen, gut umgerührt ist, wird die Lösung durch Hähne am Boden des Gefässes abgezapft. Dann leitet man den elektrischen Strom von neuem durch das noch feuchte Erz, löst die gebildeten Chloride wieder und fährt fort, bis die Masse vollkommen erschöpft ist. Bei armen Erzen tritt dies schon nach der ersten oder zweiten Operation ein. Bei reichen Erzen lassen sich beide Operationen zugleich ausführen. Man füllt dann die Kasten nur zur Hälfte oder zu zwei Dritteln mit Erz, dagegen ganz mit Salzlösung; die beim Durchlaufen des Stromes sich bildenden Chlorsalze werden sich in der darüber stehenden Salzlösung auflösen.

Sobald jedoch das Erz zu arm ist und dem elektrischen Strome zu viel Widerstand entgegensetzt, wird der Strom durch die besser leitende Mineralsalzlösung gehen und diese zersetzen, was vermieden werden muss. Statt der Kochsalzlösung etc. kann man in analoger Weise Schwefelsäure anwenden, wodurch dann die Erze in Sulfate übergeführt werden.

Zur weiteren Behandlung der nach vorstehendem Verfahren erhaltenen Lösungen dient ein Apparat in mehrfacher Modifikation.

Fig. 11a.



In einem Bassin von beliebiger Länge, 1 m breit und 0,75 m hoch, steht lose eine Reihe von Kästen, welche die innere Breite und Höhe des Bassins haben und mit Leichtigkeit aus dem Bassin zu heben sind. Die Hinterwände der nach oben offenen Kästen sind mit Kohlenplatten belegt, während die Vorderwände aus Diaphragmen bestehen. Je zwei solcher Kästen sind mit ihren Diaphragmen einander

zugekehrt. Zwischen letzteren hängt die Platte aus Kupfer oder einem anderen gut leitenden Material von der Grösse eines Diaphragmas. Die Entfernung der Platte von den Diaphragmen beträgt bis zu 6 cm, während die Diaphragmen von den Kohlenwänden von 0,5 cm bis zu 4 cm, je nach der Beschaffenheit des Erzes, entfernt sein können. Die Kästen, also der Raum zwischen den Diaphragmen, werden mit zermahlenem oder zerstückeltem Erz und der nach vorstehendem Verfahren entstandenen Chlormetallsalzlösung, das Bassin nur mit Chlormetallsalzlösung so weit gefüllt, dass die Diaphragmen noch etwas aus der Flüssigkeit heraus ragen. Dann lässt man den Strom von je zwei Kohleanoden nach der gemeinsamen Kathode gehen. In kurzer Zeit löst sich das in den Kästen vorhandene Erz auf, während sich das Metall auf der gemeinsamen Kathode niederschlägt.

Sind die zu behandelnden Erze Gold-, Silber- oder Platinerze, so wendet man am besten reine Chlornatriumlösung an. Reiche Erze werden in den Kästen während der Operation in der Weise zusammensinken, wie ihnen der Metallgehalt entzogen wird. Man muss dann nachfüllen. Sobald der ganze Inhalt eines Kastens seines Metallgehaltes beraubt ist, werden die Rückstände von den Erzen herausgenommen und die Kästen von neuem gefüllt.

In Fig. 11a ist eine Modifikation des beschriebenen Apparates dargestellt, welcher sich für kontinuierlichen Betrieb, namentlich zur Gewinnung von Edelmetallen, gut eignet.

Die Anode wird hier durch einen vertikal stehenden Kohlencylinder *C* gebildet, welcher um seine Achse *w* rotieren kann. Der Cylinder ist oben und unten geschlossen und unten mit schrägen Ansätzen *H* versehen. Der obere Verschluss wird durch einen Konus *G* gebildet, über welchem sich ein Trichter *T* befindet, aus welchem gemahlene

Erz- und Chlormetalllösung langsam hinabgleitet, während der Cylinder langsam rotiert.

Der Kohlencylinder wird in Entfernung von etwa 1 cm von einem cylindrischen Diaphragma (porösem Thoncylinder) umgeben. Kohlencylinder und Diaphragma werden in einer Entfernung von ungefähr

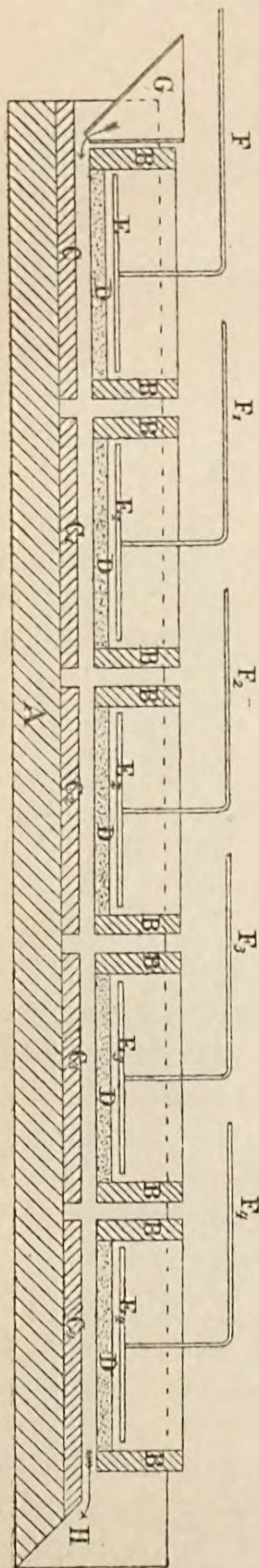


Fig. 12.

1 cm vom dritten Cylinder *A* (aus Holz oder säurefestem Material) eingeschlossen. Letzterer muss sich unten an das Diaphragma hermetisch anschliessen. Zwischen *D* und *A* steht lose ein Kupfercylinder. Der Raum zwischen *D* und *A* wird mit reiner *NaCl* Lösung gefüllt. Leitet man einen elektrischen Strom von der Kohlenanode zur Kupferkathode, während gleichzeitig die Anode rotiert und aus *T* fortwährend neues Material nachsinkt, so wird sich auf der Kathode beständig Metall niederschlagen. Die Erzurückstände, welche kein Metall mehr enthalten, werden kontinuierlich durch *H* den Apparat verlassen.

Eine andere Modifikation des Apparates ist in Fig. 12 dargestellt. Ein langes, nach dem einen Ende *H* zu schwach geneigtes Bassin *A* ist auf der Sohle mit einer beliebigen Anzahl von Kohlenplatten CC_1C_2 etc. belegt, Jede Kohlenplatte ist etwa 1 m lang und 0,5 m breit. Ueber je einer dieser Kohlenplatten befindet sich in einer Entfernung von etwa 1 cm ein Kasten *B*, welcher mit der betreffenden Kohlenplatte gleiche Länge und Breite hat. Die Sohle dieser Kasten *B* bildet ein Diaphragma *D*, über welchem in einer Entfernung von 1—2 cm horizontal an den Leitern FF_1F_2 etc. aufgehängte Kupferplatten EE_1E_2 etc. sich befinden. Dieser ganze Apparat steht nun in einer nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Metallsalzlösung so weit eingetaucht, dass die Flüssigkeit nicht in die Kasten *B* hineinfließen kann, während diese wenigstens bis zur Berührung mit den Platten *E* mit reiner *NaCl*-Lösung gefüllt sind. Das aus dem Trichter *T* zugeführte Erz rutscht, während das Bassin schwach erschüttert wird, auf der schiefen Sohle nach *H* hinab, wo die extrahierten Rückstände den Apparat verlassen.

Man kann auch die Sohle des Gefässes durch eine einzige Kohlenplatte bilden und sämtliche Kathoden durch die Leitung in Verbindung setzen.

Patentansprüche:

1. Bei der elektrolytischen Gewinnung von Metallen aus Erzen und Schmelzprodukten die Anwendung einer Mischung von Chlormetall- oder Metallsulfatlösung mit zermahlenem Erz an der Anode und Chlornatriumlösung allein oder in Mischung mit Chlormetalllösung bzw. Schwefelsäure allein oder in Mischung mit Metallsulfatlösung an der Kathode, zum Zwecke einer möglichst gleichmässigen Abscheidung des Metalls an der letzteren.
2. Zur Ausführung des im Patentanspruch 1. bezeichneten Verfahrens ein Elektrolysiergefäss als Kathodenraum, in welchem die mit Anode und Diaphragma versehenen Kasten oder Anodenräume derartig eingesetzt sind, dass der Strom von je zwei Anodenplatten nach einer gemeinsamen, zwischen den einander zugewendeten Diaphragmen hängenden Kathodenplatte geführt wird.
3. An Stelle der im Patentanspruch 2. bezeichneten Einrichtung:
 - a) die Kombination der Anodenplatten $CC_1C_2 \dots$ (Fig. 11, 11a u. 12) auf der geneigten Sohle des mit Zuführungstrichter *G* versehenen Gefässes *A*, der mit Diaphragma *D* versehenen Kathodenräume *B* mit den horizontal angeordneten Kathoden $EE_1E_2 \dots$, um die in Patentanspruch 1. bezeichnete Mischung kontinuierlich an den Anodenplatten vorbeiführen zu können;

- b) die Kombination der um eine vertikale Achse *w* rotierenden cylindrischen Kohleanode *C* (Fig. 11 u. 12) mit dem Konus *G*, über welchen aus Trichter *T* die im Patentanspruch 1. bezeichnete Mischung kontinuierlich hinabgleitet, dem cylindrischen Diaphragma *D* und der gleichfalls cylindrischen Kathode *E*.

Oesterreichische Patente.

A. J. Rogers, J. Kobig und H. Mann. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen. 17. Juli 1884.

H. M. Pataky. Neuerungen in dem Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Metallen. 18. Mai 1890.

Englische Patente.

Nr. 1639. W. H. Walenn. Elektroabscheidung von Kupfer, Messing etc. 4. April 1882.

Nr. 942. A. D. Ancel und J. M. A. Thiollier. Abscheidung von Metallen und Erzen. 20. Febr. 1883.

Nr. 1043. W. J. Tanner. Metallgewinnung aus Erzen durch Elektrolyse. 27. Febr. 1883.

Amerikanische Patente.

Nr. 272391. A. Thiollier. Extraktion der Metalle aus Erzen. 5. Okt. 1882.

Französische Patente.

Nr. 151498. Michaud. Elektrolytische Metallgewinnung. 10. Oktober 1882.

Nr. 153357. Lambert. Elektrolytische Gewinnung der Metalle aus Erzen. 26. Jan. 1883.

Belgische Patente.

Nr. 89247. W. E. Fein. Neuerungen in der elektrolytischen Wiedergewinnung von Metallen. 21. Jan. 1890.

Spanische Patente.

Nr. 2828. R. Barker. Extraktionsverfahren mit Anwendung von Elektrizität und Quecksilber.

Allgemeines über elektrische Schmelzprozesse.

Wie der elektrische Strom die Salze in ihren Lösungen zu zersetzen imstande ist, so auch im geschmolzenen Zustande. Dabei kann die Hitze, die der Strom entwickelt, direkt zur Schmelzung benutzt werden. Schon Davy und später Bunsen gelang es, Metalle der Alkalien und alkalischen Erden aus dem flüssigen Zustande der Salze abzuscheiden. An eine Verwertung der Methoden konnte aber erst gedacht werden, als in den Dynamomaschinen ein Mittel gegeben war, die Elektrizität in gehöriger Menge billig zu erzeugen.

Als Vorgänger der elektrischen Schmelzvorrichtungen muss der elektrische Schmelzofen von Sir William Siemens angesehen werden,

welcher die grosse Hitze, die der elektrische Lichtbogen entwickelt, benutzt, um schwer schmelzbare Stoffe, wie Platin und Stahl, zu verflüssigen.

D.R.P. Nr. 33672. Klasse 40.

Eugène H. Cowles und Alfred H. Cowles in Cleveland.
(Ohio, V. S. A.)

Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittelst Elektrizität.

Patentiert vom 10. Juni 1885 ab.

Bis jetzt hat man stets versucht, die zerkleinerten Erze mittels des Lichtbogens zu schmelzen, indem man das zu schmelzende Material in denselben gelangen liess; aber zahlreiche Versuche haben gezeigt, dass dieses Verfahren für längere und andauernde Operationen sich nicht im mindesten eignet. Die Schwierigkeiten der Regulierung des Lichtbogens und der Erhaltung eines gleichmässigen Widerstandes sind zu gross, und die erzeugte Hitze, obwohl sie eine bedeutende Intensität besitzt, ist doch auf einen zu kleinen Raum beschränkt und fast gar nicht zu kontrollieren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren, die durch den elektrischen Strom erzeugte Hitze über einen grossen Raum oder durch eine grosse Masse in der Weise zu verbreiten, dass eine hohe Temperatur lange Zeit erhalten und kontrolliert werden kann. Zu diesem Zwecke wird ein körniges Material von hohem Widerstande und geringer Leitungsfähigkeit, vorzugsweise die zur elektrischen Beleuchtung verwendete Kohle, mit den zu schmelzenden Erzen in zerkleinertem Zustande innig gemischt. Diese Mischung bringt man in passende Retorten und leitet dann unter Luftabschluss durch die ganze Masse einen elektrischen Strom, der, indem er die Kohlenstückchen eventuell bis zur Weissglut bringt, der ganzen Masse eine intensive Hitze mitteilt. Durch Regulierung des Stromes lässt sich die erzeugte Temperatur mit Leichtigkeit auf jeder gewünschten Höhe erhalten. Da die Erzstücke von den glühenden Kohlenstücken rings umschlossen sind, so erhalten auch sie die gleiche Temperatur und werden folglich geschmolzen, unter Umständen, wie z. B. das Zink, auch verdampft.

Patentanspruch.

Das Verfahren, Erze zu schmelzen, indem man dieselben in zerkleinertem Zustande mit körnigen Stoffen von hohem Widerstande und geringer Leitungsfähigkeit mischt und dann die letzteren durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes zum Glühen bringt.

D.R.P. Nr. 34730. Klasse 40.

Eugène H. Cowles und Alfred H. Cowles in Cleveland.
(Ohio, V. S. A.)

Ofen zum Schmelzen von Erzen mittelst Elektrizität.

Zusatz zum Patent Nr. 33672 vom 10. Juni 1885. Patentiert vom 10. Juni 1885 ab.

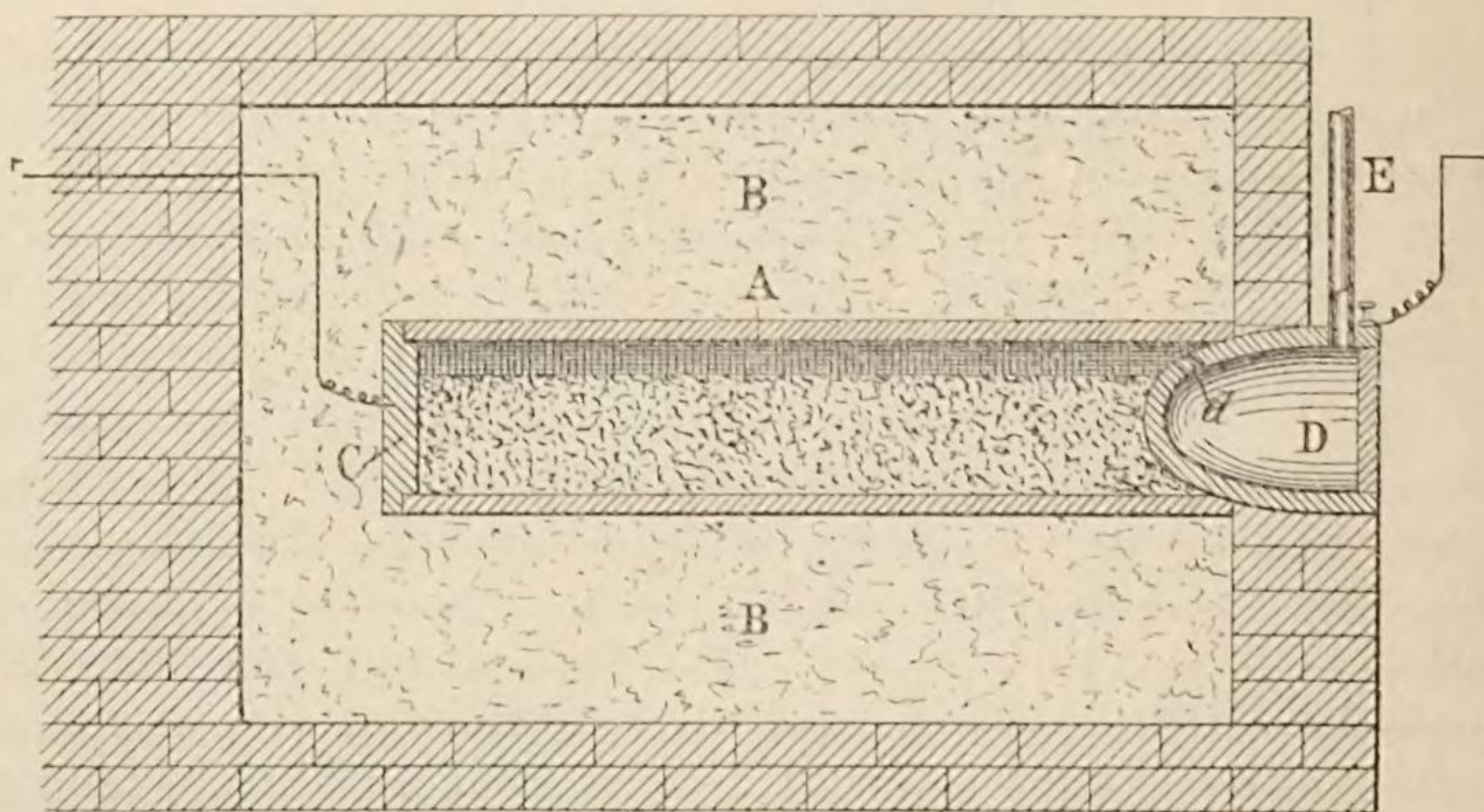
Der Gegenstand dieser Erfindung bezieht sich auf die Einrichtung der Oefen, vermittelt welcher metallurgische und chemische

Operationen, die grosse Hitze erfordern, nach dem im Hauptpatent beschriebenen Verfahren mit Hilfe der Elektrizität ausgeführt werden können.

Die cylindrische Retorte *A* aus Thon oder anderem nichtleitenden Material ist in schlechte Wärmeleiter *B* eingepackt und hinten durch eine Kohlenplatte *C* geschlossen, die mit dem positiven Draht der Stromleitung leitend verbunden ist. In das andere Ende der Retorte ist ein geschlossener Graphittiegel *D* eingesetzt, welcher mit dem Innern der Retorte durch eine Oeffnung *d* kommuniziert und mit dem magnetischen Poldraht in Verbindung steht.

Das zu verarbeitende Erz, welches mit schlechtleitendem Material von hohem Widerstande, am besten mit zur elektrischen Beleuchtung verwendeter Kohle, gemengt und von demselben völlig eingeschlossen ist, befindet sich innerhalb der Retorte *A* und wird beim Schliessen des Stromes durch das Glühen der Kohlenpartikel ge-

Fig. 13.



schmolzen bzw. verdampft. Die Zinkdämpfe gelangen durch die Oeffnung *d* in den Tiegel *D* und verdichten sich dort, wobei das Rohr *E* die Kommunikation mit der Atmosphäre herstellt. Die Reduktion des Zinkes geht um so schneller vor sich, als der elektrische Strom, ähnlich wie in einer Lösung, auf die Zinkdämpfe zersetzend einwirkt.

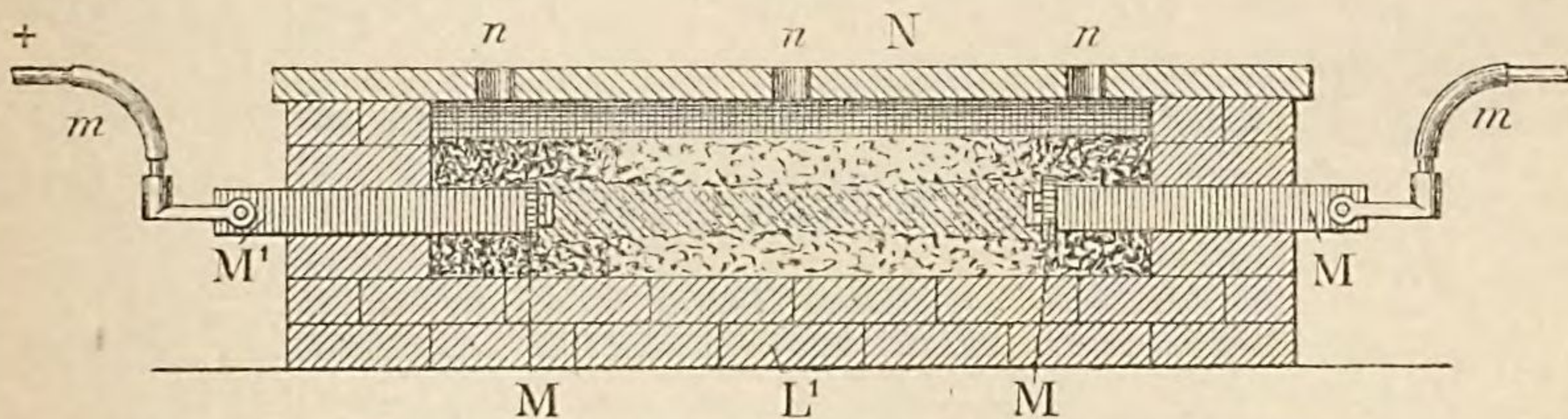
Die grösste bei diesem Verfahren entwickelte Hitze hat nicht, wie sonst, die Retorte auszuhalten, die erst einen Teil derselben an das zu schmelzende Erz mittheilen muss, sondern das Maximum der Temperatur entwickelt sich in dem Gemisch von Kohle und Erz selbst und wird nur zum geringen Teil auch an die Retorte abgegeben.

Die Fig. 14 illustriert einen anderen, für nicht flüchtige Erze etc. bestimmten Ofen. Die Seitenwände *L* und der Boden *L*¹ des Ofens besteht aus feuerfesten Steinen; sie können verhältnismässig ziemlich schwach sein, da sie keine übermässige Hitze auszuhalten haben. Nahe den Enden dieses Steinkastens liegen Kohlenplatten *M*, welche an den die Wände des Ofens durchbrechenden Stangen *M*¹ befestigt sind. Die Platten sind kleiner als der Querschnitt des inneren Ofens;

der Zwischenraum zwischen ihnen und den Ofenwänden ist mit pulverisierter Holzkohle gefüllt. Nach oben schliesst den Ofen ein Deckel *N* aus feuerfestem Thon ab, der mit mehreren Luftlöchern *n* versehen ist.

Der Raum zwischen den beiden Kohlenplatten *M* bildet den wirkenden Teil des Ofens, unten und an den Seiten ist er mit pulverisierter Holzkohle oder anderem die Hitze und die Elektrizität schlecht leitendem Material gefüllt, während gerade zwischen den Platten das Gemenge aus Kohlenstücken und zerkleinertem Erz sich befindet, welches nach oben mit einer Schicht aus körniger Kohle gedeckt ist; diese Deckschicht wird mit feiner Staubkohle übersiebt und nach den Seitenwänden hin mit Staubkohle vermischt. Die Lagen von Staubkohle, welche bekanntlich ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, hindern das Zersetzen der Ofenwandungen und bilden gleichzeitig eine desoxydirende Hülle für das Erz. Die Schichten von Staubkohle hinter

Fig. 14.



den Platten *M* hindern den Zutritt der Luft zu den letzteren, die sonst schnell verbrennen würden. Da Staubkohle den elektrischen Strom viel schlechter leitet als die körnige Kohle, so begrenzen die Staubkohlschichten auch die Wirkung der Elektrizität.

Um eine grössere Kontaktfläche zu erhalten, kann man das Gemenge von Kohle und Erz auch so einlegen, dass es von der Mitte aus nach den Kohlenplatten *M* hin an Durchmesser allmählich zunimmt.

Beim Schliessen des durch die Drähte *m* eingeleiteten Stromes erhitzt sich die körnige Kohle und bringt dabei die Erze zum Schmelzen; die dabei entwickelten Gase entweichen durch die Oeffnungen *n* des Deckels und verbrennen mit hellen Flammen.

Patentansprüche.

Bei dem unter Nr. 33672 patentierten Erzschnmelzverfahren:

1. die Benutzung eines Ofens, dessen Retorte an beiden Enden durch Kohlenelektroden geschlossen wird, von denen die eine in Form eines geschlossenen, mit dem Innern der Retorte nur durch eine kleine Oeffnung kommunizierenden Tiegels als Kondensationskammer für die entwickelten Dämpfe dient;
2. die Benutzung eines Ofens, in dessen Schmelzraum der elektrische Strom durch Kohlenelektroden eingeleitet wird, die mit dem körnigen Gemenge von Erz und Kohle in Kontakt stehen;
3. das Isolieren des körnigen Gemenges von Kohlen und Erz gegen Ableitung von Elektrizität und Wärme gegen Luftzutritt durch Deckschichten von feiner Staubkohle.

D.R.P. Nr. 35579. Klasse 40.

Eugène H. Cowles und Alfred H. Cowles in Cleveland
(Ohio, V. S. A.).

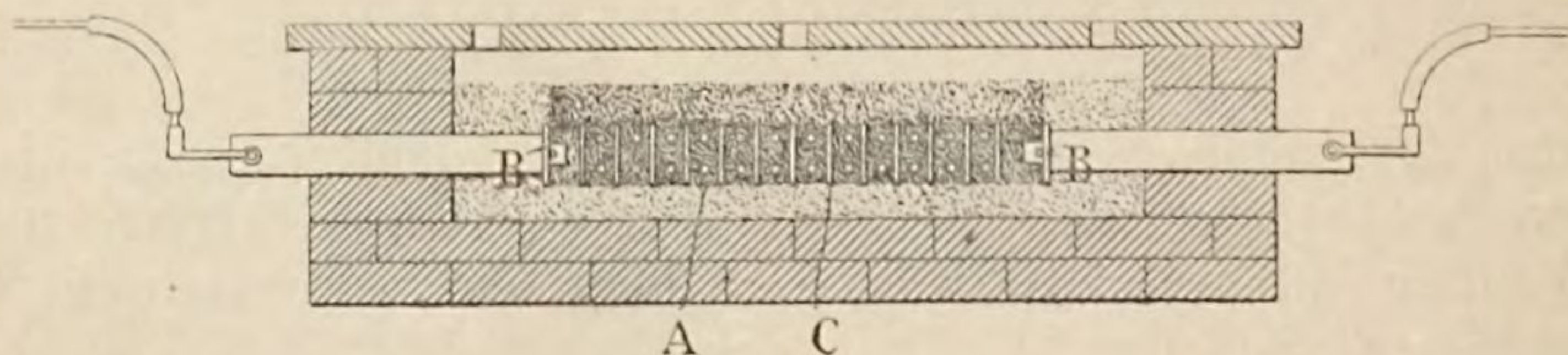
Neuerung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität.

Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 33672 vom 10. Juni 1885. Patentiert vom 19. August 1885 ab.

Bei der Reduktion einzelner Metallerze mit Hilfe des Verfahrens, welches Gegenstand des Patentes Nr. 33672 ist, werden zuweilen Metalle erhalten, die einen beträchtlichen Gehalt an Kohle chemisch wie mechanisch gebunden enthalten. Dieser Umstand wirkt besonders störend bei der Reduktion des Aluminiums aus seinen Mineralien und gab Veranlassung zu der vorliegenden Erfindung, die darin besteht, das Metall nicht direkt, sondern in Gemeinschaft mit einem anderen vorzugsweise geringwertigeren, zur Legierung geeigneten Metalle aus seinem Erz mit Hilfe der Elektrizität zu reduzieren und danach das edlere Metall aus der Legierung in bekannter Weise von dem Legierungsmetall zu scheiden.

Um z. B. das Aluminium frei von Kohle und in reinem metallischen Zustande zu erhalten, werden die Erze desselben in Gemein-

Fig. 15.



schaft mit Zinn, Kupfer, Mangan oder anderem Metall, welches sich mit Aluminium legiert, reduziert und alsdann das beigemischte Metall durch Amalgamieren, Auslaugen oder ein ähnliches Verfahren geschieden, wobei das Aluminium als ein amorphes Pulver zurückbleibt und in diesem Zustande zur weiteren Verarbeitung in bekannter Weise benutzt wird.

Das mit einem der genannten Metalle legierte Aluminium nimmt keine Kohle während des Schmelzprozesses auf, wohingegen reines Aluminium ein beträchtliches Quantum Kohle, selbst mehr als Eisen oder irgend ein anderes Metall, absorbiert.

Zur Herstellung der Legierung wird das zerkleinerte Aluminiummineral (Korund, Kryolith, Thonerde oder dergleichen) mit körniger Kohle und mit dem als Basis der Legierung bestimmten zerkleinerten Metallerz gemischt und mit Hilfe des elektrischen Stromes reduziert. An der erhaltenen Metalllegierung haften zwar Kohlenpartikel, doch sind dieselben nur mechanisch damit verbunden und können leicht in einem Stampfwerk und durch Waschen ausgeschieden werden.

Wenn anstatt des Metallerzes reines Metall, z. B. Kupfer, als Legierungsmetall in der Charge verwendet wird, so kann beim Durchleiten des elektrischen Stromes leicht ein kurzer Schluss entstehen.

Um diesen Uebelstand zu vermeiden, wird das Legierungsmetall in der Form von Stäben oder Drähten *C* der Zeichnung in der Weise gleichmässig in der Charge *A* des Ofens verteilt, dass die Metallstäbe oder Drähte quer zur Achse des Kernes und zur Stromrichtung zu liegen kommen. Beim Passieren des elektrischen Stromes durch die zwischen die Kohlenplatten *B* eingepackte Charge, ein Gemenge von Erz, Kohle und Metallstäben, wird durch die entstehende Hitze das Metall geschmolzen bzw. das Erz zu Metall reduziert, wobei das in Form von Stäben eingebrachte Metall sich mit dem Erzmetall legiert.

Die so erhaltenen Legierungen sind reich an dem edleren Metall, manchmal bis zum Grade der Sättigung; zur Herstellung geringwertiger Legierungen werden jene mit anderen Metallen in der üblichen Weise zusammengeschmolzen.

Patentansprüche.

1. Bei Darstellung des Aluminiums und anderer Metalle aus ihren Erzen durch das unter Nr. 33 672 patentierte Erzschnmelzverfahren mittels Elektrizität die Hinzufügung eines Metalles, welches bei der Reduktion des Erzes sich mit dem Metall desselben legiert, und danach durch Amalgamieren, Auslaugen oder ein ähnliches Verfahren aus der Legierung ausgeschieden wird.
2. Bei Reduktion von Metallerzen durch das unter Nr. 33 672 patentierte Erzschnmelzverfahren mittels Elektrizität die Herstellung von Legierungen durch Hinzufügung des Legierungsmetalles in der Form von Drähten oder Stäben, welche quer zur Richtung des durch die Charge geleiteten elektrischen Stromes eingesetzt werden.

D.R.P. Nr. 36601. Klasse 40.

Eugène H. Cowles und Alfred H. Cowles in Cleveland
(Ohio, V. S. A.)

Neuerung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittelst Elektrizität.

Dritter Zusatz zum Patent Nr. 33 672 vom 10. Juni 1885. Patentierte vom 27. Januar 1886 ab.

Die Neuerung an dem durch P. R. Nr. 33 672 geschützten Verfahren zum Schmelzen und Reduzieren von Erzen mittels Elektrizität betrifft das Imprägnieren oder Mischen der Staubkohle, welche nach Anspruch 3. des Patentes Nr. 34 730 die zu schmelzenden oder zu reduzierenden Massen bedeckt und insbesondere die Ofenwandungen gegen die Wirkungen der beim Einleiten des elektrischen Stromes erzeugten hohen Hitzegrade schützen soll, mit Stoffen, welche das Zusammenbacken der Kohlenpartikel und Aenderungen in ihrer isolierenden Eigenschaft verhindern.

Bei der praktischen Anwendung der in dem Patent Nr. 33 672 geschützten Erfindung hat sich nämlich herausgestellt, dass die Staubkohle, wenn sie zu wiederholten Malen den Wirkungen der sich im Inneren des Gemisches von Erz und Kohlenstücken entwickelnden enormen Hitze ausgesetzt wurde, ihre ganze Struktur änderte, dass die einzelnen Kohlenpartikel an einander klebten und dadurch zum grossen Teil ihre isolierenden Eigenschaften verloren.

Dieser Uebelstand nun kann dadurch vermieden werden, dass man die Kohle entweder mit Flüssigkeiten imprägniert, welche das Zusammenkleben der Kohlenpartikel verhindern, oder indem man ihr in fein verteilter Form feste Stoffe beimischt, welche dadurch, dass sie unschmelzbar sind, diesen Zweck erfüllen.

Zum Imprägnieren empfehlen sich wässrige Lösungen von Calciumoxyd oder von gelatinösem Aluminiumoxydhydrat, als staubartige Beimengungen, fein pulverisierter Kalk, Gips u. s. w. Es wird aber in den meisten Fällen durch das Imprägnieren mit Flüssigkeiten ein besseres Resultat erzielt werden als durch die trockenen Zusätze, weil die Verbindung im ersteren Falle eine wesentlich innigere ist.

Patentanspruch.

Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Erzschnmelzverfahren, insbesondere zur Ergänzung des durch den Anspruch 3. des Zusatzpatentes Nr. 34 730 geschützten Isolierens durch Deckschichten von feiner Staubkohle, entweder die Mischung dieser Schichten mit fein pulverisierten, feuerbeständigen, schlecht leitenden Stoffen oder deren Imprägnierung mit Lösungen derartiger Stoffe, um das Zusammenbacken der Kohlenteile zu verhindern.

D.R.P. Nr. 36 602. Klasse 40.

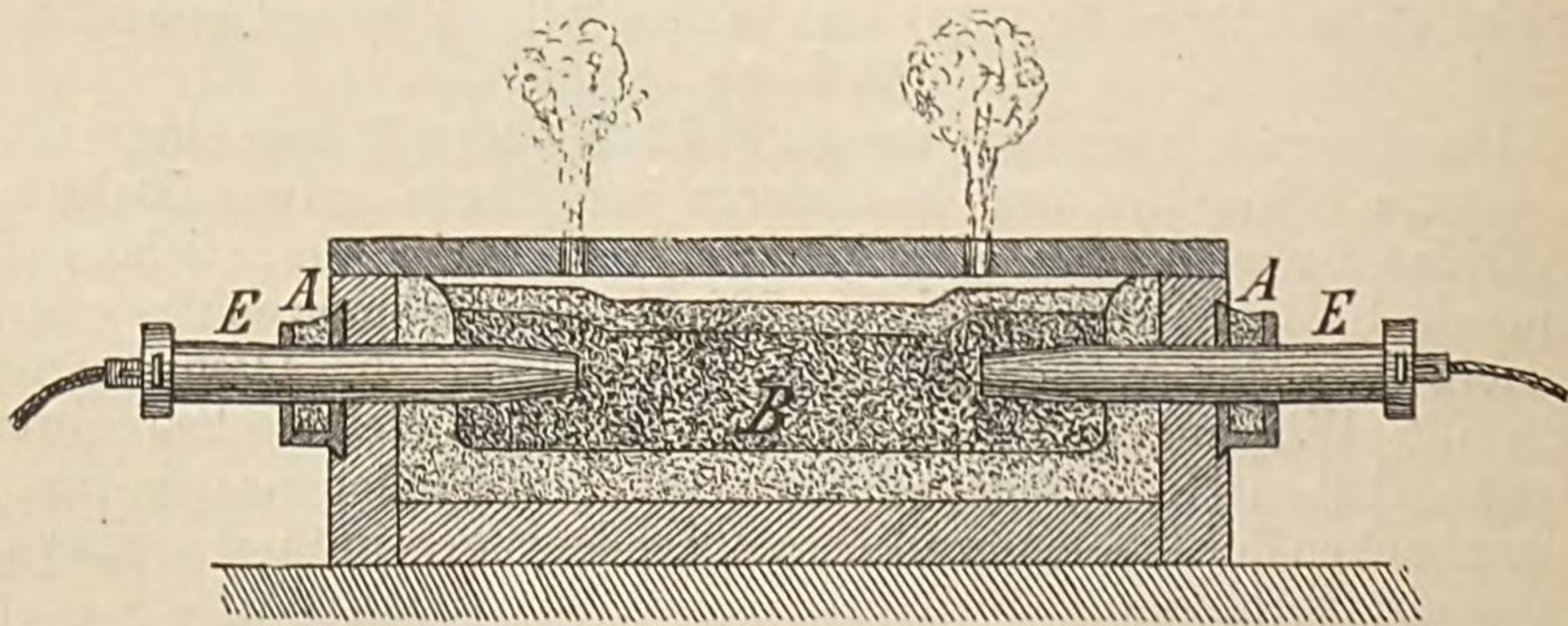
Eugène H. Cowles und Alfred H. Cowles in Cleveland
(Ohio. V. S. A.).

Neuerung an dem Verfahren zum Schmelzen von Erzen mittels Elektrizität.

Vierter Zusatz zum Patent Nr. 33 672 vom 10. Juni 1885. Patentiert vom 27. Januar 1886 ab.

Um einen stets gleichbleibenden Widerstand innerhalb der im Patent Nr. 34 730 beschriebenen Oefen bei Anwendung des durch P. R.

Fig. 16.



Nr. 33 672 geschützten Verfahrens zu erzielen, werden die Kohlenelektroden EE^1 so eingerichtet, dass sie einander genähert und voneinander entfernt werden können. Das erstere findet beim Beschicken der Oefen, das letztere aber während des Schmelz- und Reproduzierprozesses statt. Denn beim Beginn der Arbeit ist der Widerstand in den die Erzbrocken umgebenden Kohlenstücken am stärksten; es sollen

daher die Elektroden einander möglichst nahe liegen. Erhitzt sich aber dann beim Passieren des elektrischen Stromes das zwischen den Elektroden spitzen befindliche Gemenge von Erz und Kohle, so nimmt der Widerstand ab und man kann die Elektroden mehr und mehr voneinander entfernen, um so immer ein grösseres und grösseres Quantum des Gemenges der Erhitzung auszusetzen.

Die Elektroden EE^1 von bolzenförmiger Gestalt sind in den kupfernen Büchsen P horizontal verschiebbar angeordnet, und zwar sind sie in den Büchsen von einer Lage von Kupferschrot umgeben, welche einestheils den Zweck hat, die Hitze, die die Elektroden beim Herausziehen aus dem Ofen mitbringen, schnell zu verteilen, andererseits aber auch zum Einleiten des Stromes in die Elektroden benutzt werden kann.

Die Elektroden werden automatisch durch den elektrischen Strom selbst beim Nachlassen des Widerstandes infolge Erhitzung der Charge herausgezogen.

Es könnte nötig werden, die Elektroden während der Arbeit behufs Verringerung des Widerstandes einander zu nähern; um dies bequem ausführen zu können, empfiehlt es sich, ihre einander zugekehrten Enden konisch abzuschrägen, damit sie sich leichter in das verarbeitete Gemenge hineinschieben lassen.

Patentansprüche.

Bei dem durch das Hauptpatent geschützten Erzschnmelzverfahren, insbesondere bei der durch das Zusatzpatent Nr. 34730 geschützten Benutzung der in den Ansprüchen 1. und 2. genannten Oefen:

1. Die Anwendung verschiebbarer Kohlenelektroden, um bei gleichbleibendem Widerstande nach und nach eine immer grössere Erzmenge zwischen die Elektroden bringen zu können.
2. Bei Anwendung solcher verschiebbarer Elektroden das Umgehen derselben mit Kupferschrot ausserhalb des Ofens zum Ableiten von Hitze beim Zurückziehen der Elektroden aus dem Ofen und zum Zuleiten von Elektrizität.

D.R.P. Nr. 41914. Klasse 40.

Alfred Hutchinson Cowles und Eugène Hutchinson Cowles,
beide in Cleveland (Ohio, V. S. A.).

Elektrischer Ofen für metallurgische Operationen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 30. März 1887 ab.

Die Neuerung betrifft die Regulierung der Beschickung des Ofens durch den elektrischen Widerstand desjenigen Theiles der Charge, welcher sich gerade in der Zone befindet, wo die durch den elektrischen Strom erzeugte Hitze die Schmelzung der Erze und Metalle veranlasst. Die Folge dieser Neuerung ist ein kontinuierlicher Betrieb mit automatischer Verschiebung des eingefüllten Materials in die Schmelzzone.

Die Seitenwände des Ofens stehen auf einer Platte, welche leitend mit der unteren Elektrode verbunden ist.

Die hier angewendeten Elektroden bilden Rohre, durch welche

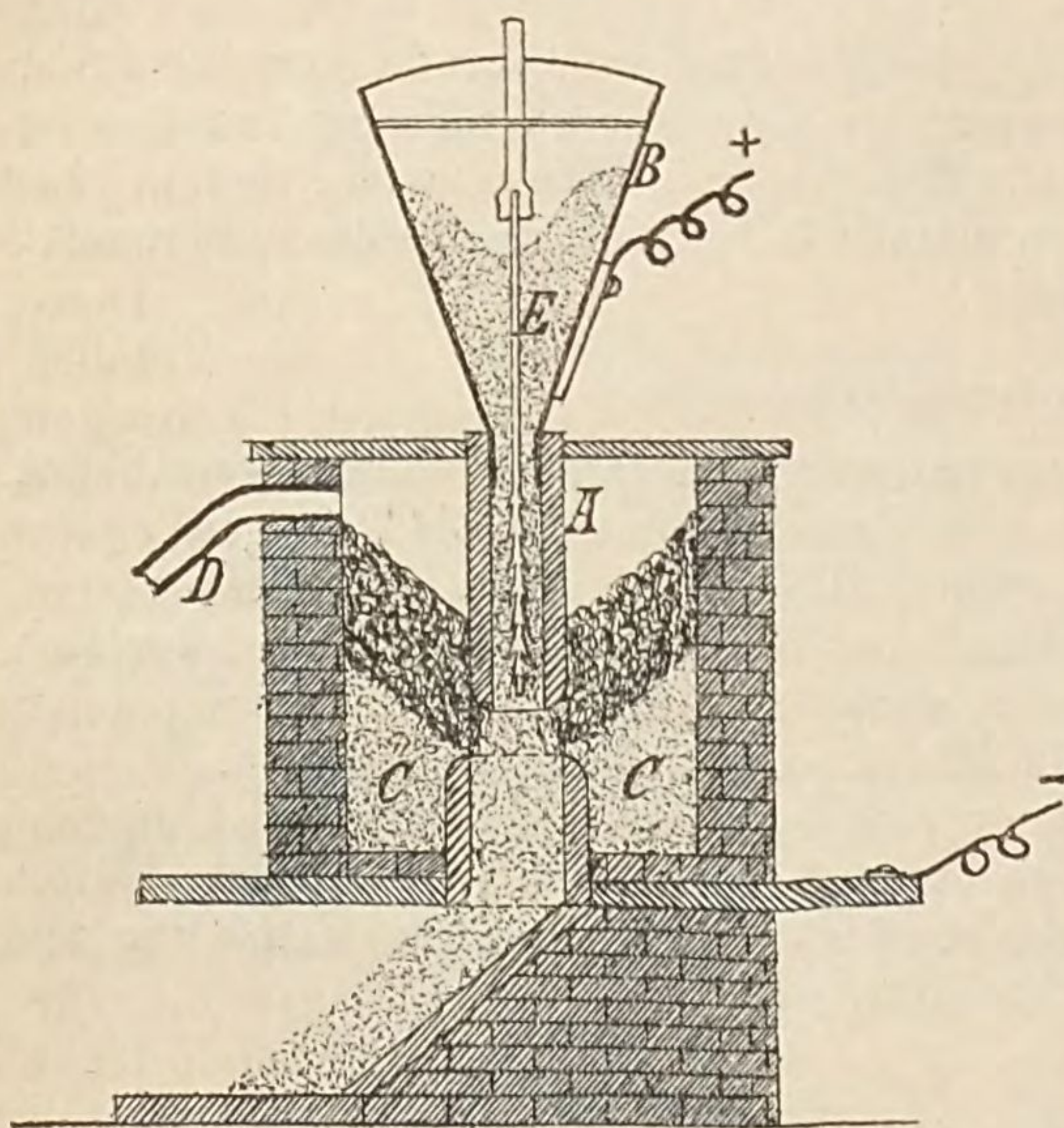
die Charge bzw. das Produkt passiert; am vorteilhaftesten stellt man sie aus Kohle, wie sie sonst zur elektrischen Beleuchtung verwendet wird, her.

Die obere, positive Elektrode *A* ist an dem Beschickungstrichter *B* befestigt und mit ihm leitend verbunden.

Eine Schicht *C* von feiner pulverisierter Kohle oder einem Gemisch von Kohle und Kalk umgiebt die negative Elektrode und schützt so die Ofenwandungen gegen die Wirkung der erzeugten Hitze, während eine Schicht von gröberer Kohle oder einem Gemisch von Kohle und Kalk den Raum zwischen den Elektroden und die positive Elektrode *A* zum Teil einschliesst.

Das zu behandelnde Material wird oben in den Trichter *B* gefüllt und sinkt in der oberen Elektrode *A* in den Schmelzraum zwischen

Fig. 17.



beiden Elektroden; dort findet die Schmelzung und Reduzierung durch die Hitze statt, welche beim Passieren des Stromes durch die Kohlenstücke infolge des elektrischen Widerstandes entsteht. Die frei werdenden Gase entweichen zwischen den grösseren Kohlenstücken der Schicht *G* hindurch in den Kanal *D* und von dort in einen Kondensator.

Um nun einen gleichmässigen Nachschub des Materials in die Schmelzzone zwischen den beiden Elektroden zu erreichen, ist in den Trichter *B* eine Stange *E* eingesetzt, welche mit ihrem, mit Widerhaken versehenen Teil in die po-

sitive Elektrode *A* hineinreicht. Durch eine Pleuelstange steht die Stange *E* mit einer Kurbel in Verbindung.

Es hängt der Nachschub von Material lediglich von den Schwankungen im elektrischen Widerstand des Hauptstromes in der Schmelzzone des Ofens ab. An Stelle der auf und ab gehenden Stange *E* kann auch eine Transportschnecke treten, welche durch eine Welle mittels konischer Getriebe in Rotation versetzt wird.

Patentansprüche.

1. Ein elektrischer Ofen für metallurgische Operationen, charakterisiert durch die Anordnung der Nachschubvorrichtung im Füllkanal, deren Motor beim Nachlassen des Stromwiderstandes zwischen den beiden Elektroden *A* und *C* und die daraus resultierende Verstärkung eines die Bremsvorrichtung des Motors beeinflussenden Nebenstromes in Bewegung gesetzt wird, zum

Zwecke der Regulierung des Nachschubes von zu behandelndem Material in die Schmelzzone.

2. In dem im Anspruch 1. angegebenen Ofen die Anwendung von röhrenförmigen Elektroden, durch deren Hohlraum die Charge passiert.

D.R.P. Nr. 40354. Klasse 12.

C. L. R. E. Menges im Haag.

Verfahren zur Reduktion oder Dissociation von Verbindungen mittelst elektrischer Glühhitze.

Patentiert vom 16. Januar 1886 ab.

Bekanntlich kann man mittels des elektrischen Stromes leicht sehr hohe Temperaturen erhalten, die auf andere Weise schwer oder gar nicht zu erreichen sind. Diese hohe Temperatur hat man auch schon in der Technik zu verwerten gesucht, z. B. bei dem elektrischen Schmelzofen von Sir W. Siemens. In diesem Apparat lassen sich Metalle mittels des elektrischen Lichtbogens schmelzen, indem dabei der Bogen zwischen einem Kohlenstab und dem in einem Schmelztiegel befindlichen zu verflüssigenden Metall hergestellt wird. Diese Anordnung eignet sich hauptsächlich nur zum Schmelzen von Metallen und ist zur Reduktion oder Dissociation von Oxyden oder sonstigen Verbindungen nicht brauchbar, weil erstens diese Substanzen keine Elektrizitätsleiter sind, so dass man also zur Bildung des Lichtbogens eine zweite Kohlenelektrode benutzen muss, und weil zweitens infolge dieser Anordnung nur in unmittelbarer Nähe des Lichtbogens eine geringe Wirkung stattfindet, während der ganze übrige Inhalt des Schmelztiegels unverändert bleibt, da die in Betracht kommenden Substanzen sehr schlechte Wärmeleiter sind und so hohe Schmelztemperaturen haben, dass eine Verflüssigung des ganzen Tiegelinhaltes nicht möglich ist. Ein Zusammenschmelzen des ganzen Tiegelinhaltes, z. B. mittels eines Flussmittels, ist übrigens (abgesehen davon, dass dies für den beabsichtigten Zweck meist gar nicht möglich ist) auch deshalb nicht zulässig, weil bei der für die Reaktion notwendigen hohen Temperatur ein Abschmelzen der Tiegelwand (auch selbst bei den besten Graphittiegeln) unvermeidlich wäre und auf diese Weise eine Verunreinigung des Produktes durch die Substanz der Tiegelwand entstände.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein speziell für Reduktion oder Dissociation von Verbindungen geeignetes Verfahren, bei welchem die angeführten und ähnliche Schwierigkeiten vermieden sind.

Das Verfahren besteht darin, dass der zu reduzierenden Substanz selbst und mit elektrisch gut leitender Kohle (geeignetenfalls auch mit Zuhilfenahme anderer Elektrizitätsleiter) feste zusammenhängende Körper von zweckentsprechender Form (Stäbe, Platten u. s. w.) zu bilden, welche die Elektrizität gut leiten, und alsdann genau wie bei gewöhnlichen Kohlenelektroden in einer elektrischen Lampe, irgendwelchen Systems, durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht werden, wobei die bei solchen Lampen gebräuchliche Glaskugel durch einen feuerfesten, den freien Zutritt der Luft abhaltenden Mantel um

den glühenden Teil ersetzt wird. Dem bekannten Verfahren, die zu reduzierende Substanz unter Benutzung gewöhnlicher Elektroden in den Lichtbogen zu bringen, gegenüber bietet dies Verfahren den wesentlichen Vorteil, dass man mit verhältnismässig schwachen Strömen arbeiten und dabei doch infolge des kontinuierlichen Abbrennens der Elektroden eine grosse Menge Substanz zersetzen oder dissociieren kann.

Die zu reduzierende Substanz kann gleichmässig in der ganzen Masse der Elektrode verteilt sein, indem die Substanz in Pulverform mit gut leitender Kohle gemischt wird; aus dieser Mischung werden dann mit Hilfe eines geeigneten Bindemittels kompakte Stücke von zweckentsprechender Form gebildet, z. B. in ähnlicher Weise, wie die Briquettes aus pulverförmigem Brennmateriel hergestellt werden. Es kann aber auch die zu reduzierende Masse (wenn nötig mit Kohle gemischt) im Innern einer gut leitenden Kohlenröhre angebracht werden, oder umgekehrt: ein Kohlenstab kann in die Masse eingeformt oder die Masse kann gegen eine Kohlenplatte angedrückt werden. Dabei kann man auch zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit einen Metallüberzug oder einen Metallkern anwenden, namentlich wenn man Legierungen darstellen will. Bei Benutzung einer solchen Elektrode erfolgt, sobald der Sauerstoff der Umgebung verbraucht ist, die weitere Verbrennung der Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der zu reduzierenden Verbindung, wobei durch die eigentümliche Wirkungsweise der Lampe (z. B. der in den Patenten Nr. 9452, Nr. 30 191 oder Nr. 33 642 beschriebenen) nacheinander alle Teile unter dem Einfluss der höchsten Temperatur reduziert werden, ohne dabei in Berührung mit der Gefässwand zu kommen.

Wesentlich fördernd, unter Umständen selbst durchaus notwendig, ist es für die Reaktion, wenn dieselbe nicht unter gewöhnlichem atmosphärischen Druck, sondern unter stärkerem oder hohem Druck stattfindet. Für diesen Zweck ist das vorliegende elektrische Glühverfahren besonders geeignet, da man nur nötig hat, die elektrische Glühvorrichtung mit einem gegen hohen inneren Druck widerstandsfähigen Mantel zu umgeben, in welchem zum Ablassen der sich bildenden Gase eine oder mehrere verschliessbare Oeffnungen angebracht sind. Diese Oeffnungen können mit belastetem Ventil (nach Art der Sicherheitsventile der Dampfkessel) versehen sein, so dass sich, wenn der Apparat in Wirkung gesetzt ist, nach einiger Zeit der richtige Druck von selbst herstellt, oder der Apparat kann von vornherein mit Luft (oder anderen zweckentsprechenden Gasen, wie Kohlensäure oder Kohlenoxyd u. s. w.) unter hohem Druck gefüllt werden. Die Wirkung des hohen Druckes wird, je nach der Art der zu reduzierenden Verbindung, verschieden sein.

Wenn beispielsweise unter gewöhnlichem Druck die Substanz sich ganz oder grösstenteils verflüchtigen würde, bevor die zur Reduktion nötige Temperatur erreicht ist, so wird dies durch Anwendung hohen Druckes verhindert. Es kann auch auf diese Weise die Verflüchtigung des Endproduktes verhindert und das bessere Zusammenfliessen desselben erreicht werden.

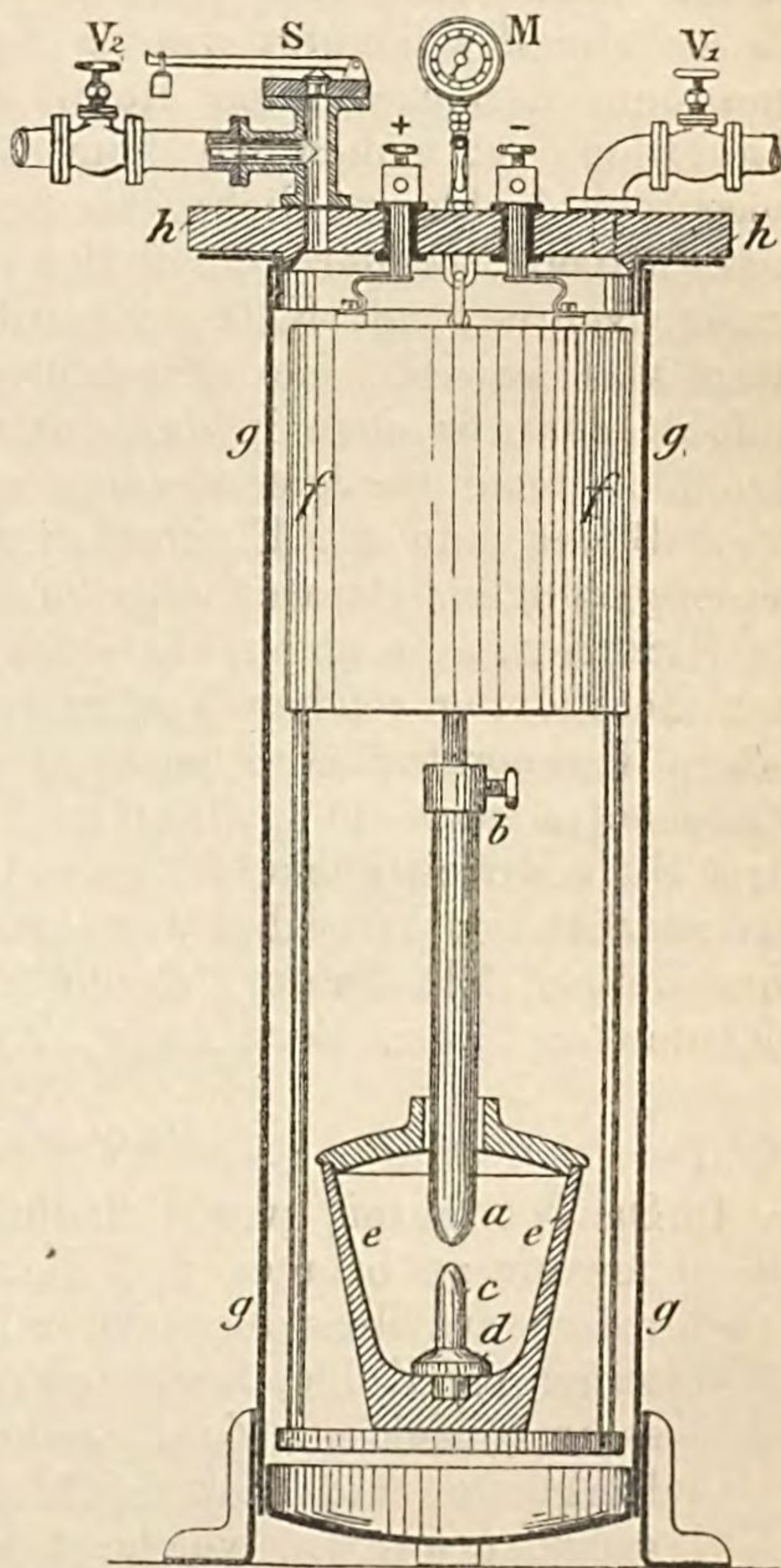
Eine zur Ausübung des neuen Verfahrens geeignete Einrichtung ist auf beistehender Zeichnung als Beispiel dargestellt, wobei jedoch ausdrücklich bemerkt wird, dass diese Einrichtung eben nur als ein

Beispiel gelten soll, da die Anwendung des Verfahrens selbstverständlich nicht an ein bestimmtes Modell gebunden ist. Der teilweise im Durchschnitt gezeichnete Apparat ist, bezüglich der Anordnung seiner Hauptteile, wie bereits erwähnt, ähnlich den neueren elektrischen Lampen konstruiert, wobei der Mechanismus zur Bewegung der einen Elektrode ab oberhalb dieser Elektrode in einem Schutzkasten ff angebracht ist, während die andere Elektrode cd feststeht. Diese Anordnung hat den Zweck, dass der Mechanismus zur Bewegung der Elektrode ab gegen Beschädigung geschützt ist und dass auch die Anwendung von hohem Druck leicht ausführbar ist, wie weiter unten näher beschrieben werden wird. Die Zeichnung stellt also in der Hauptsache eine elektrische Lampe dar, worin indessen das Wesentliche der Erfindung nicht zu verkennen ist. Letzteres besteht vielmehr darin, dass die Elektrode ab aus der zu reduzierenden oder dissociierenden Substanz hergestellt ist. Es ist namentlich meistens zweckmässig, nur die eine Elektrode aus dieser Substanz zu bilden, dagegen die andere cd aus harter Kohle anzufertigen. Die Elektrode cd nützt sich dann nur wenig ab und braucht erst nach öfterem Gebrauch erneuert zu werden. Ein Schmelztiegel ee aus Graphit oder feuerfestem Thon mit einem Deckel aus feuerfestem Thon umschliesst die Elektrode.

Was die spezielle Anwendung des neuen Verfahrens anbetrifft, so wird dasselbe begreiflicherweise nicht bei ganz leicht schmelz- und reduzierbaren Verbindungen (z. B. Bleioxyd) gebraucht werden, sondern gerade bei solchen Substanzen, die mit den gewöhnlichen Mitteln gar nicht oder nur schwer zu zersetzen sind.

Bei der Behandlung solcher leicht flüchtiger Substanzen ist dann die Anwendung von hohem Druck von Vorteil. Zu diesem Zweck wird der ganze Apparat in einen Kessel gg eingesetzt, beispielsweise an den Deckel hh angehängt, so dass man ihn nach Abschrauben dieses Deckels mit demselben leicht abheben, neue Elektroden einsetzen und die dargestellte Substanz aus dem Tiegel ee herausnehmen kann. Auf dem Deckel sind ferner die gewöhnlichen Armaturen für Kessel, die unter Druck stehen, angebracht. Ist die Substanz nicht zu flüchtig, so genügt die dargestellte Einrichtung, indem der Tiegel ee verhältnismässig kalt bleibt, sonst muss der Tiegel durch eine Re-

Fig. 18.



torte mit Vorlage ersetzt werden, oder man teilt den Tiegel durch eine horizontale Scheidewand in zwei Teile.

Legierungen kann man nach dem neuen Verfahren in verschiedener Weise herstellen. So kann bei der Herstellung der Elektroden eine Mischung von Oxyden benutzt werden, z. B. für Aluminiumbronze: eine Mischung von Aluminiumoxyd mit Kupferoxyd, oder es kann das eine Metall direkt als solches der Elektrode beigefügt oder auch, vor dem Inbetriebsetzen des Apparates, in den Schmelztiegel eingesetzt werden, während das andere Metall erst aus der Elektrode gebildet wird. Im letzten Falle kann man auch die Elektrode *c d* fortlassen, indem dann das in dem Tiegel enthaltene Metall als Elektrode dient. Diese Anordnung kann auch bei der Herstellung eines einfachen Metalles benutzt werden, indem man vor jeder Operation etwas von dem herzustellenden Metall in den Schmelztiegel bringt. Diese Anordnung ist namentlich dann zweckmässig, wenn man ein Uebermass von Kohle möglichst vermeiden will. Man nimmt dann keinen Graphittiegel, sondern einen Schmelztiegel aus feuerfestem Thon, der innen eventuell mit Kalk, Aluminiumoxyd oder dergleichen bekleidet wird und bewirkt die Stromzuleitung mittels eines kurzen Kohlenstabes, der nur eben in den unteren Teil des Tiegels hineinragt, wo das Metall am wenigsten warm wird.

Bildet man die Elektroden anstatt aus Oxyden oder Carbonaten aus Phosphaten, Boraten oder Silikaten, so lassen sich Phosphor-, Bor- oder Siliciumlegierungen darstellen. Das neue Verfahren kann auch zur Herstellung solcher Verbindungen benutzt werden, bei denen bei hoher Temperatur eine reduzierende Wirkung nötig ist. In diesem Falle leitet man die geeigneten Flüssigkeiten, Dämpfe oder Gase in den Schmelztiegel ein. Namentlich wenn hierbei hohe Temperatur erforderlich ist, kann das Verfahren nützlich sein, z. B. zur Herstellung von Schwefelaluminium, durch Einleiten von Schwefeldampf in den Schmelztiegel, bei Benutzung einer Aluminiumoxydelektrode.

Patentansprüche.

1. Das Verfahren, wenig flüchtige Verbindungen auf eine hohe Temperatur zu bringen und dadurch zu reduzieren oder dissociieren, indem aus denselben unter Hinzufügung geeigneter Elektricitätsleiter wie Kohle, bezw. eines geeigneten Bindemittels, durch Zusammenbacken, Zusammenpressen u. s. w. feste, zusammenhängende, die Elektricität leitende Körper von passender Form gebildet werden, welche dann, wie die Kohlenelektroden in elektrischen Lampen, jedoch unter Luftabschluss, durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht werden.
2. Das Verfahren, Verbindungen dadurch zu reduzieren oder dissociieren, dass dieselben unter hohem Druck mittels des elektrischen Stromes in einem abgeschlossenen Behälter geglüht werden, aus welchem die sich bei der Reduktion entwickelnden Gase erst nach Ueberwindung eines bestimmten hohen Druckes, beispielsweise durch ein Sicherheitsventil, entweichen können.

D.R.P. Nr. 43470. Klasse 40.

John Edwin Rogerson in Wolsingham bei Darlington, John Grice Statter in West Drayton (Middlesex) und James Shannan Stevenson in South Shields (Durham).

Neuerung an elektromagnetischen Oefen.

Patentiert vom 9. Juni 1887 ab.

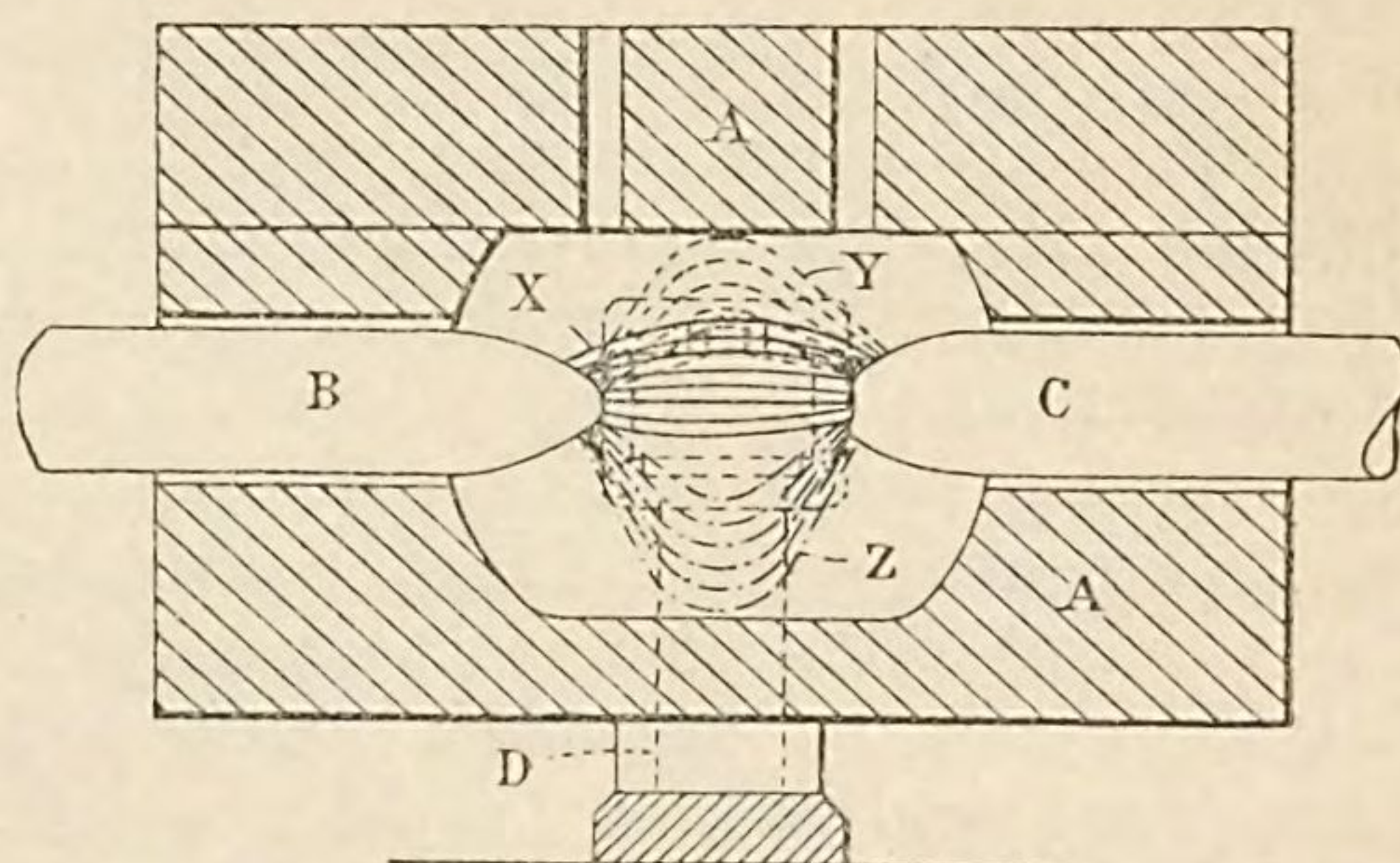
Den Gegenstand dieser Erfindung bildet eine neue Anwendung der elektromagnetischen Anziehung oder Abstossung auf elektrische Oefen, indem der Lichtbogen des zu Heizzwecken verwendeten elektrischen Stromes abgelenkt wird. In einem solchen elektrischen Ofen werden die zur Benutzung gelangenden Elektroden entweder in gerader Richtung oder im Winkel zu einander angeordnet, und der Strom geht von der einen zur anderen Elektrode nahe der zu erhitzenden Substanz oder durch dieselbe selbst hindurch. Bei solchen Oefen ist es für gewisse Fälle vorteilhaft und wünschenswert, die Richtung der Flammen oder Stichflammen derart regulieren zu können, dass man sie möglichst auf den zu erhitzenden Gegenstand leitet, oder aber, dass man den Lichtbogen zwischen den beiden Kohlen nach Möglichkeit auseinander zieht und verbreitert. Bekanntlich ist ein Leiter, durch welchen ein elektrischer Strom hindurchgeht, die Quelle von magnetischen Kraftlinien und daher befähigt, in grösserem oder geringerem Grade die Erscheinungen elektromagnetischer Anziehung und Abstossung hervorzurufen.

Ein spezielles Beispiel für solche Erscheinung ist der bekannte Effekt, welcher hervorgerufen wird, wenn man einen Magneten mit seinem Pol rechtwinklig gegen den Lichtbogen elektrischer Bogenlampen stellt. Der Lichtbogen wird nahezu rechtwinklig zur Richtung der magnetischen Kraftlinien abgelenkt.

Die gegenwärtige Erfindung basiert nun auf der praktischen Ausnutzung dieser Eigenschaft des elektrischen Stromes zu dem Zwecke, an elektrischen Oefen dem zwischen den Elektroden entstehenden Lichtbogen eine gewünschte Form zu geben. Die gewünschte Anziehung oder Abstossung wird entweder durch die magnetische Kraft eines permanenten Magneten, elektrischen Magneten oder Solenoids hervorgerufen.

Erfinder ziehen es vor, den Strom zum Teil oder ganz zur Erregung des Magneten oder der Magnete zu benutzen, welcher zwischen den Elektroden des Ofens passiert, da bekanntlich dann der Strom von dem anderen in solcher Weise abhängig gemacht ist, dass mit grösserer Ablenkung des Lichtbogens auch ein grösserer Widerstand

Fig. 19.



hervorgerufen wird und umgekehrt, und dadurch ein Regulieren des durch den Ofen geleiteten Stromes erzielt wird. Die Polstücke ragen in die Einschnitte der Ofenwandung hinein; diese Anordnung hat den Zweck, die genannten Pole in möglichste Nähe zum Konduktor zu bringen.

Selbstverständlich können auch permanente Magnete jeder Form für die Zwecke der gegenwärtigen Erfindung in gleicher Weise benutzt werden.

Patentanspruch.

An elektromagnetischen Oefen mit seitlich hineinragenden Elektroden die Verstellbarkeit der Magnete durch Schlitz und Stifte, um dem zwischen den Elektroden sich bildenden Bogen jede gewünschte Form geben zu können.

D.R.P. Nr. 44511. Klasse 40.

Ludwig Grabau in Hannover.

Verfahren und Apparat zur Schmelzung oder auch Reduktion mittels elektrischen Lichtbogens, gewünschten Falls unter Gewinnung von Legierungen.

Patentiert vom 23. November 1886 ab.

Bei Benutzung des elektrischen Lichtbogens zu Schmelzprozessen bietet die Regulierung des Lichtbogens und damit auch diejenige der Temperatur im Schmelzofen insofern Schwierigkeiten, als bei der üblichen Art der Einführung des zu schmelzenden Materials in den Schmelzofen durch einfaches Einschütten von oben der Widerstand des Lichtbogens in der Masse Schwankungen unterworfen ist, wie die Masse beim Schmelzen zusammensinkt. Diese Widerstandsschwankungen treten in besonders starkem Masse auf, wenn es sich um Schmelzung von Stoffen handelt, welche keine Elektrizitätsleiter sind und in der vom Siemensschen elektrischen Schmelzofen her bekannten Weise auf der Oberfläche eines den positiven Pol bildenden flüssigen Metalles schwimmen. Die Massen geraten hierbei leicht in den Lichtbogen und verlöschen diesen vollständig.

Diese Nachteile der bisherigen Schmelzmethoden werden durch vorliegendes Verfahren beseitigt, welches sich dadurch kennzeichnet, dass die Schmelzung nicht direkt durch den Lichtbogen selbst erfolgt, sondern innerhalb des flüssigen Poles unter der Oberfläche und durch die Hitze desselben.

Das vorliegende Verfahren kennzeichnet sich ferner dadurch, dass das zu schmelzende Material nicht von oben in den Schmelzofen gebracht, sondern entweder durch den Boden oder die Seitenwandung des Schmelztiegels hindurch unterhalb des flüssigen Poles zugeführt wird, und beständig unter der Oberfläche desselben verbleibt.

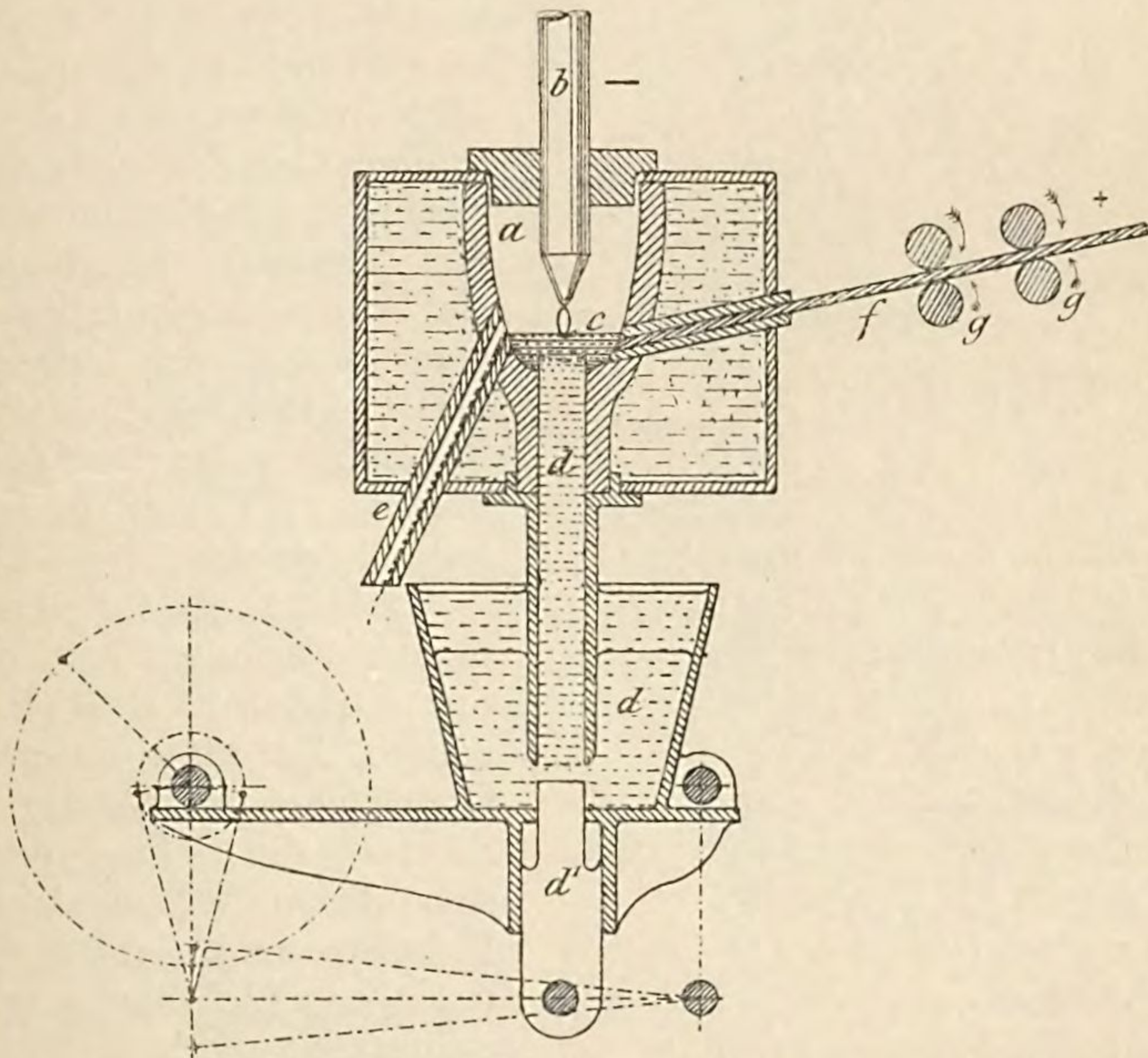
Aus dieser Art der Zufuhr ergibt sich, dass das vorliegende Verfahren einen kontinuierlichen Betrieb gestattet, sofern nur für einen geeigneten Abfluss der geschmolzenen Massen gesorgt ist.

Auf beiliegender Zeichnung ist ein zur Ausführung vorliegenden

Verfahrens verwendbarer Schmelzofen in den Schnittfiguren 20, 21 und 22 in drei Modifikationen dargestellt.

Der Ofen besteht aus dem feuerfesten Schmelztiegel *a*, dessen Deckel die negative Kohlenelektrode *b* trägt und welcher zweckmässig in einen Behälter eingesetzt ist, der mit die Wärme schlecht leitenden Materialien angefüllt ist. Das zu schmelzende Material *d* wird bei der in der Figur dargestellten Einrichtung in pulverförmigem Zustande verwendet und mittels einer Pressvorrichtung *d'* durch den Boden des Tiegels in geeignetem Masse kontinuierlich unterhalb des flüssigen positiven Poles *c* zugeführt. Das Schmelzgut fliesst durch das Rohr *e* ab. Die mit abfliessende Polmasse wird beständig durch den zu-

Fig. 20.



gleich als Leitungsdraht dienenden Metallstab *f* ergänzt, welcher durch eine Zufuhrvorrichtung *g* in erforderlicher Masse in die flüssige Polmasse *c* vorgeschoben wird.

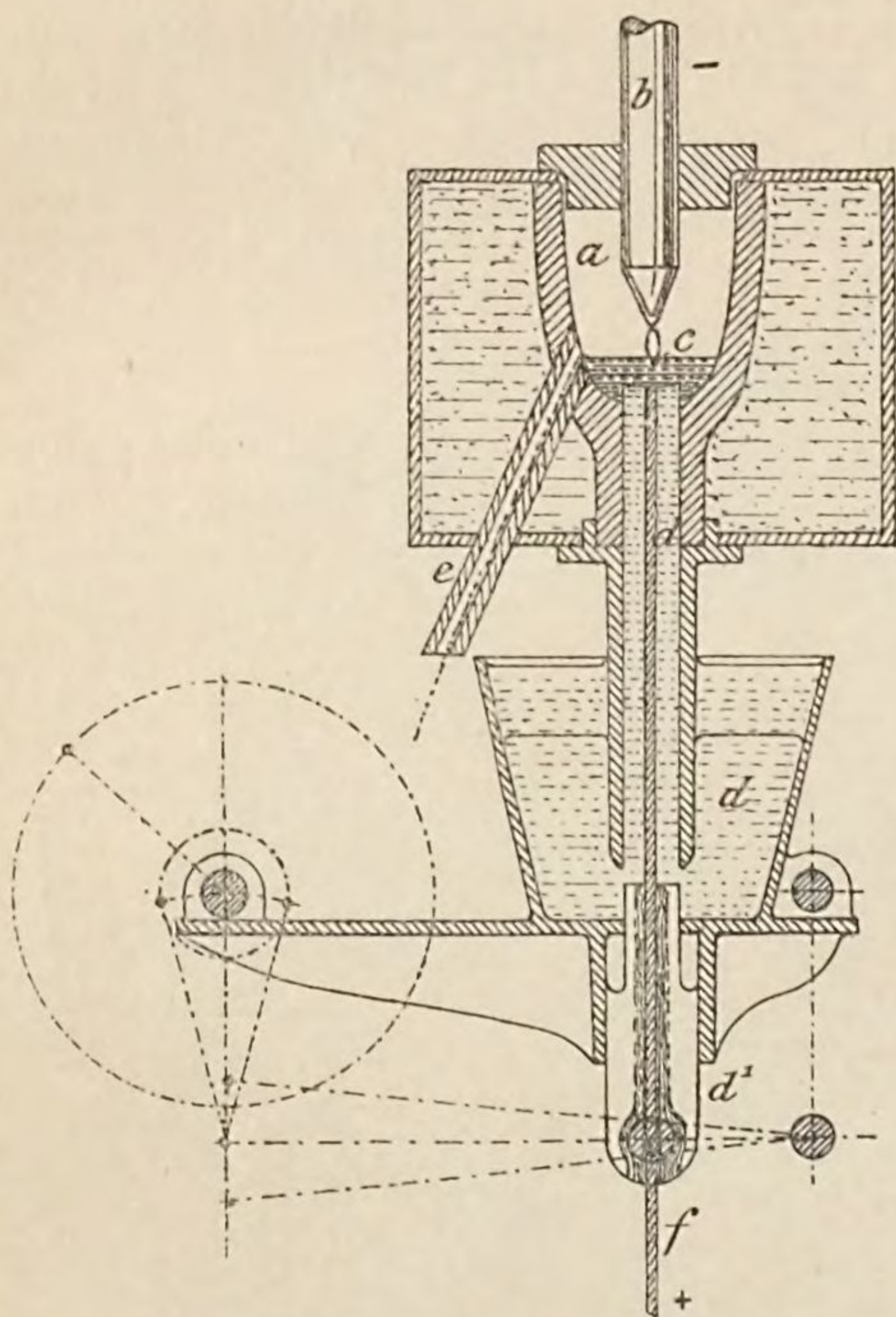
Der die Polmasse ergänzende Leitungsdraht *f* kann auch zusammen mit dem zu schmelzenden Material *d* inmitten desselben durch den Boden mit eingeführt werden.

Schliesslich kann das zu schmelzende Material auch in Stabform von der Seite her unterhalb oder gleichzeitig mit der Polmasse in den Tiegel *a* eingeführt werden.

Der sich beständig ergänzende Metallpol ist jedoch nur dann erforderlich, wenn es sich um Schmelzung von Materialien handelt, welche auch im flüssigen Zustande nicht leitend sind. Es giebt jedoch eine Anzahl Stoffe, welche im festen (ungeschmolzenen) Zustande die Elektrizität nicht leiten, im Schmelzofen aber zu einem Metall reduziert werden, welches im flüssigen (geschmolzenen) Zustande gut leitend ist,

z. B. Thonerde. Da diese Stoffe also im reduzierten flüssigen Zustande den Bestand des Lichtbogens sichern, so ist hier eine weitere Zufuhr von Polmasse überflüssig, sobald erst ein Teil des Schmelzgutes flüssig geworden ist. In diesem Falle kann statt eines metallenen Leitungsdrahtes auch ein Kohlenstab benutzt werden, welcher die Schmelzung des beigemischten Metalles einleitet und hierdurch den flüssigen positiven Pol schafft. Es kann auch ein Leitungsdraht von dem gleichen Metall benutzt werden, welches erzeugt werden soll.

Fig. 21.



Ferner kann bei nichtleitendem Schmelzmaterial der flüssige Pol auch dadurch ergänzt werden, dass man dem Material eine entsprechende Menge Metall beimischt.

Wenn solche Stoffe geschmolzen werden, die im geschmolzenen Zustande den elektrischen Strom leiten und somit den Bestand des Lichtbogens sichern, so wird die Einführung einer besonderen leitenden Polmasse überflüssig, sofern der Schmelztiegel selbst aus einem leitenden Material, z. B. Lichtkohle, besteht.

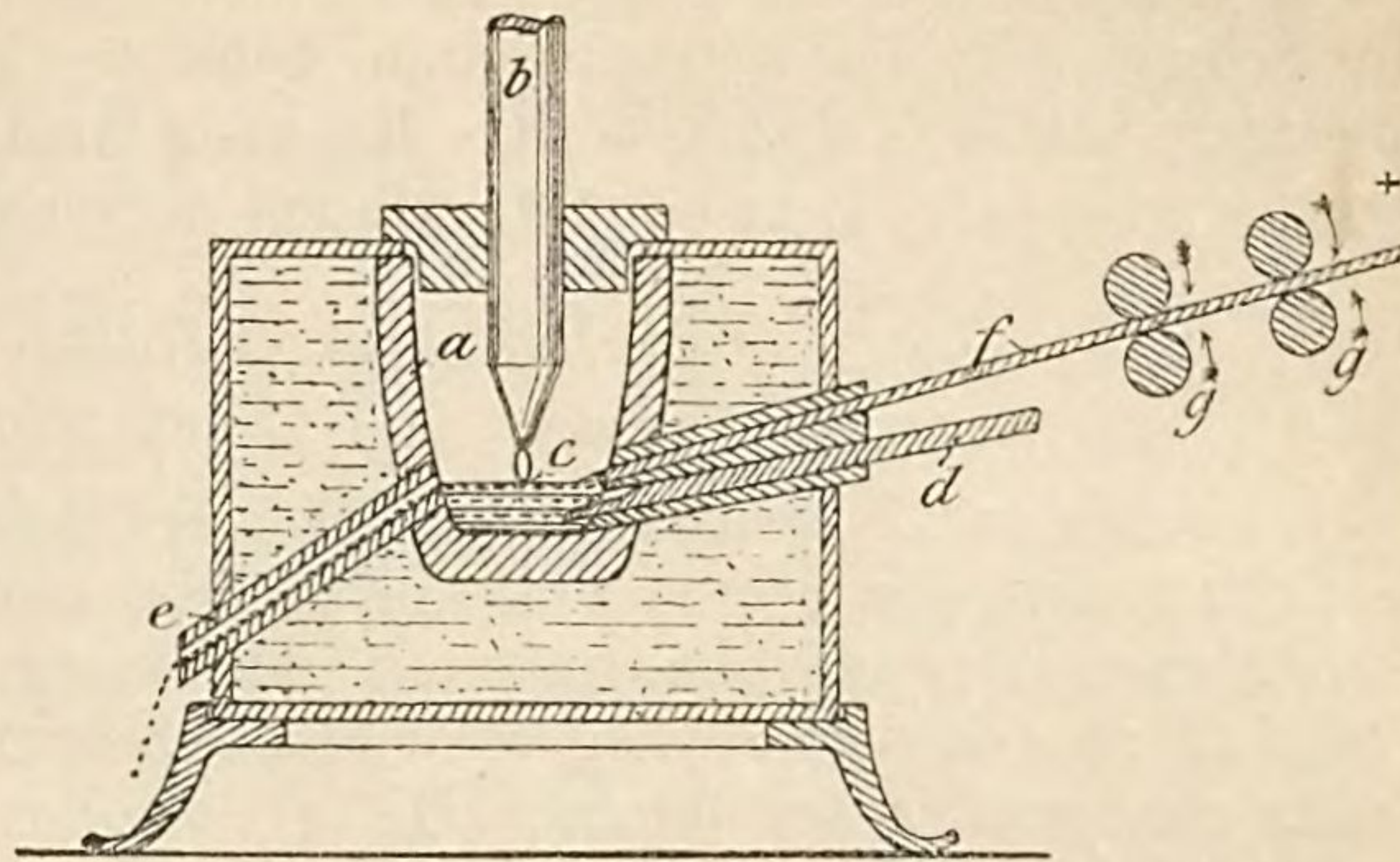
Bedingung für das vorliegende Verfahren ist demnach nur die Zufuhr des zu schmelzenden Materials unterhalb der Oberfläche des flüssigen Poles, so dass die Schmelzung lediglich durch Wärmeabgabe der Polmasse und nicht unmittelbar durch den Lichtbogen selbst herbeigeführt wird.

Besonders vorteilhaft ist das vorliegende Verfahren zur Herstellung von Legierungen; soll z. B. Aluminiumbronze aus Thonerde und Kupfer gewonnen werden, so wird zugleich mit der Thonerdekohlemischung eine entsprechende Menge Kupfer in den Schmelztiegel eingeführt. Am besten umgiebt hierbei das zu schmelzende Gemisch aus Thonerde und Kohle den aus Kupfer bestehenden Poldraht. Je nach der Beschaffenheit, welche man für die Legierung wünscht, wird dickerer oder dünnerer Kupferdraht angewendet. Der sich in diesem Falle zunächst bildende Kupferpol hat für die Gewinnung der Aluminiumbronze den erheblichen Vorteil, dass die Reduktion der Thonerde sich innerhalb flüssiger Metallmasse, also unter vollständigem Luftabschluss, vollzieht, und dass jedes Aluminiumpartikel *in statu nascendi* mit flüssigem Kupfer zusammentrifft, so dass auch sofort die Legierung stattfindet und somit ein Verbrennen der Aluminiumpartikel nicht eintreten kann.

Auch zur Reduktion von Erzen eignet sich das vorliegende Ver-

fahren in hohem Grade, und es empfiehlt sich hierbei, mit den betreffenden Erzen zugleich einen abschmelzenden positiven Leitungsdraht aus demjenigen Metalleinzuführen, welches durch die Reduktion des Erzes gewonnen wird.

Fig. 22.

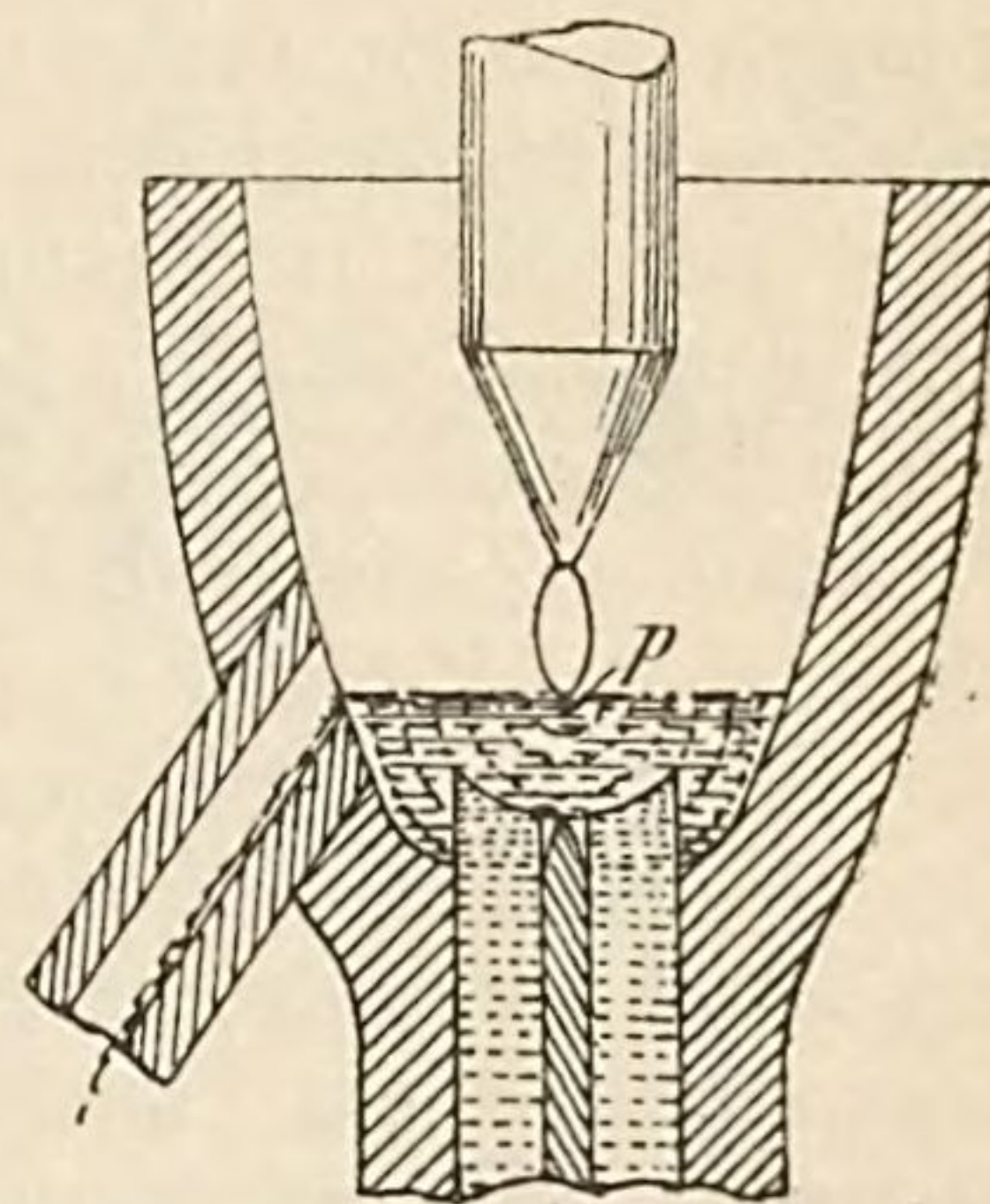


Das vorliegende Verfahren ist schliesslich auch dann anwendbar, wenn das zu reduzierende Erz in der Hitze des Schmelzofens nicht ein flüssiges Metall liefert, sondern in Dampf- form übergeht, z. B. bei Darstellung von Na-

trium. In diesem Falle wird die betreffende Masse, hier also eine Mischung von kohlensaurem Natron und Kohle, von unten in den Ofen eingeführt und der aus Kupfer oder Eisen bestehende Leitungsdraht so rasch eingeschoben, dass beständig ein flüssiger Metallpol vorhanden ist. Sobald die betreffende Mischung in den flüssigen Metallpol eintritt, findet die Reduktion des Metallsalzes statt.

Die sich entwickelnden Dämpfe steigen durch die Polmasse hindurch oben in den Tiegel. Dieselben werden von hier aus abgezogen und in bekannter Weise zu flüssigem Metall kondensiert.

Fig. 23.



Patentansprüche.

1. Verfahren zur kontinuierlichen Schmelzung oder auch Reduktion mittels des elektrischen Lichtbogens, darin bestehend, dass das Schmelzgut oder das zu reduzierende Material unterhalb des Niveaus der flüssigen Polmasse zugeführt und demzufolge nicht direkt durch den Lichtbogen, sondern durch Wärmeabgabe der Polmasse innerhalb derselben zur Schmelzung bzw. Reduktion gelangt.
2. Die stetige Ergänzung der gewünschtenfalls in legiertem Zustande mit dem Schmelzgut oder dem reduzierten Material abfließenden Polmasse:
 - a) durch getrennte, seitliche oder untere Einführung eines als Leitungsdraht dienenden Stabes, oder
 - b) durch Einschalten eines solchen Stabes innerhalb des eingeführten, zu schmelzenden oder zu reduzierenden Materials selbst.
3. Ein Apparat zur kontinuierlichen Schmelzung oder auch Reduktion, charakterisiert durch eine im Boden oder seitlich angebrachte Zufuhröffnung für das Schmelzgut oder das zu reduzierende

Material, eine die Polmasse auf konstanter Höhe erhaltende Abflussöffnung (*e*) und gegebenenfalls eine seitliche, in die Polmasse ausmündende Oeffnung für die stetige Zufuhr des die Polmasse ergänzenden leitenden Materials (*f*).

D.R.P. Nr. 45012. Klasse 40.
Ludwig Grabau in Hannover.

Gekühlte Polzellen.

Patentiert vom 14. Juli 1887 ab.

Bei der Elektrolyse feuerflüssiger Substanzen (Salze u. dergl.) umgiebt man die beiden Pole mit Zellen, um die elektrolytisch ausgeschiedenen Bestandteile getrennt auffangen zu können, oder um zu verhindern, dass die ausgeschiedenen Bestandteile sich innerhalb der Schmelze wieder vereinigen. Diese Polzellen müssen einmal aus elektrisch nicht leitendem Material bestehen, um zu verhindern, dass die Zelle selbst ein Pol wird.

Dann muss dieses Zellenmaterial hohe Hitze vertragen können, weil die zu elektrolysierenden feuerflüssigen Substanzen (Salze) meistens erst bei Rotglut flüssig sind.

Ferner darf das Zellenmaterial durch die chemischen Einwirkungen der Schmelze bzw. der mit demselben in Berührung kommenden ausgeschiedenen Stoffe nicht angegriffen oder zerstört werden.

Ein Material nun, welches alle diese Bedingungen vollkommen und dauernd erfüllt, ist bis jetzt noch nicht gefunden worden, vielmehr hat aus diesem Grunde einerseits der öfter notwendig werdende Ersatz der Zellen erhebliche Kosten verursacht, andererseits infolge der chemischen Einwirkung auf das Zellenmaterial die gewünschte Reinheit der elektrolytisch gewonnenen Stoffe nicht erreicht werden können.

Diesen Uebelständen abzuhelpen, ist nun der Zweck der vorliegenden Erfindung, indem es dadurch ermöglicht wird, Polzellen, Aufgefäßgefäße etc. aus Metall herzustellen, welches durch geeignete Isolierungsüberzüge unzerstörbar und dessen Leitungsfähigkeit hierdurch unschädlich bzw. unwirksam gemacht wird.

Für diesen Zweck hat sich Emaille oder Aehnliches aus den für die anderen Substanzen geltenden und oben angeführten Gründen als nicht verwendbar erwiesen.

Nach dem den Gegenstand vorliegender Erfindung bildenden Verfahren lassen sich für jeden Fall dauernd widerstandsfähige, also unzerstörbare, isolierende Ueberzüge oder Futter auf metallenen Polzellen etc. durch Kühlung derselben erzeugen. Der leitende Gedanke hierbei ist: „das isolierende Futter stets aus demselben Material zu erzeugen, welches die zu elektrolysierende Schmelze bildet“. Dieses wird durch Abkühlung der metallenen Zellen u. s. w. bewirkt, wodurch die Schmelze an den kalten Wandungen erstarrt und eine Kruste auf denselben entsteht. Da geschmolzene Salze die Elektrizität gut leiten, erstarrte Salze dagegen nicht, so ist durch die Erzeugung erstarrter Krusten die erforderliche Isolierung erreicht.

Dass solche erstarrten Krusten weder durch die Schmelze, aus welcher dieselben entstanden sind, noch durch die elektrisch ausge-

schiedenen Einzelbestandteile der Schmelze angegriffen werden können, ist nach chemischen Gesetzen selbstverständlich.

Zur näheren Erläuterung mag folgendes Beispiel dienen, bei welchem es sich um die elektrolytische Gewinnung von Aluminium unter Anwendung eines Schmelzbades von Kryolith und Chlornatrium handelt.

Bei der elektrolytischen Zersetzung eines solchen feuerflüssigen Bades aus Kryolith und Chlornatrium wird bekanntlich am positiven Pol Chlor und am negativen Pol Aluminium in flüssigem Zustande ausgeschieden. Da geschmolzener Kryolith jedes feuerfeste, elektrisch nichtleitende Material angreift, so ist dieser elektrolytische Prozess nur dann möglich, wenn, wie es das vorliegende Verfahren ermöglicht, die betreffenden Teile des Apparates durch Erzeugung einer isolierenden, unangreifbaren Hülle vor der Einwirkung des Schmelzbades oder der ausgeschiedenen Einzelbestandteile des letzteren geschützt werden.

Patentanspruch.

Kühlung von Polzellen durch Zirkulation von Gas oder Flüssigkeit in deren doppelten Wandungen zum Zweck der Bildung einer erstarrten, unangreifbaren Rinde aus der zu zersetzenden geschmolzenen Substanz.

D.R.P. Nr. 48040. Klasse 40.

Jean Marie Anatole Gérard-Léscuyer in Courbevoie (Seine, Frankreich).

Verfahren und Apparat zu kontinuierlicher Gewinnung von Metallen und Metalllegierungen mit Hülfe von Elektrizität.

Patentiert vom 6. Januar 1889 ab.

Das vorliegende Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Metallen und Metalllegierungen mit Hülfe von Elektrizität besteht seinem Wesen nach darin, dass man die zur Darstellung benötigten Substanzen als Pulver innig miteinander vermischt, aus der Mischung Stäbe, Stangen oder Barren formt und diese an ihren Enden so zu richtet, dass an den in Verarbeitung befindlichen Barren ein frischer Barren angefügt werden kann, und dass man diese Barren als Elektroden zur Erzeugung des Voltaschen Bogens benutzt, indem man sie mit ihren vorderen Enden einander in einem oben dicht abgeschlossenen Raum genähert hält, welcher auf einem Flammofen so angeordnet ist, dass das aus den Barren freiwerdende Metall in den letzteren tropfen kann, um der Raffination zu unterliegen.

Im Nachfolgenden wird die Erfindung beispielsweise in ihrer Anwendung zur Darstellung von Aluminiumbronze beschrieben.

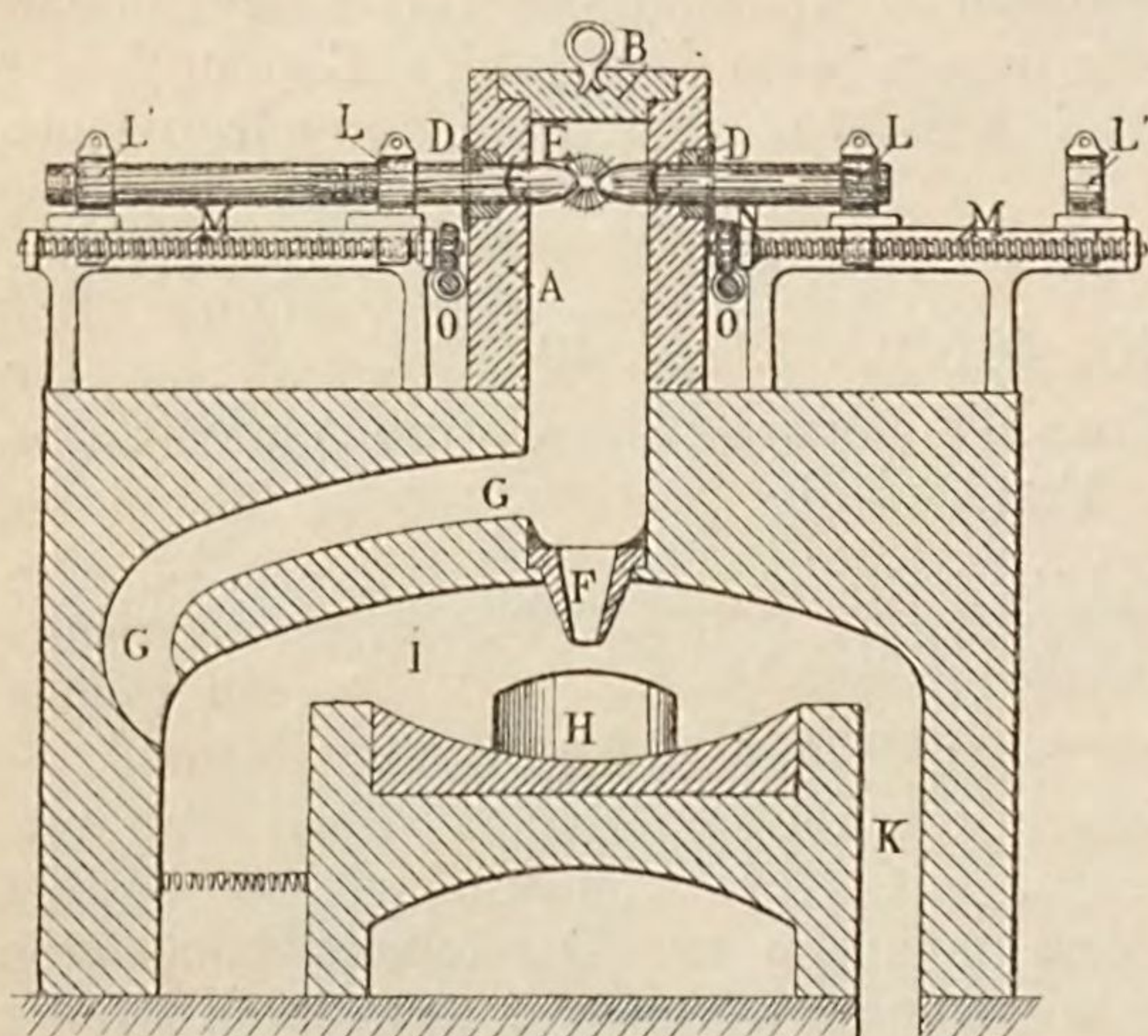
Die zur Darstellung von Aluminiumbronze benutzten Stoffe sind metallisches Kupfer, Thonerde und Kohle; dieselben werden fein gepulvert mit einem passenden Bindemittel, wie Teer, Zuckersirup u. dergl., innig zu einer homogenen Masse zusammengemischt, und aus dem Gemisch werden mittels hydraulischer Pressen Stäbe, Stangen oder Barren, am zweckmässigsten von cylindrischer Form, hergestellt.

In jedes Ende jeden solchen Barrens wird eine cylindrische, mit

Muttergewinde versehene Höhlung eingetieft, und in die Höhlung des einen Endes wird ein mit entsprechendem Gewinde versehener Zapfen eingeschraubt, bestehend aus einer kurzen und dünnen Kupferröhre, die mit derselben Mischung ausgefüllt worden ist, aus der die Barren bestehen; den Kupfergehalt dieser Zapfenfüllung kann man im Verhältnis zum Kupfergewicht der Röhren geringer nehmen. Zum Anfügen wird der eine Barren mit seiner Höhlung auf den aus dem anderen Barren vorstehenden Zapfen aufgeschraubt. Man kann auch beide Barrenenden einfach mit Gewinde versehen, um sie mittels einer kupfernen Muffe aneinander zu fügen. Nach Zurichtung der Enden werden die Barren unter Luftabschluss bis auf beginnende Rotglut erhitzt, um ihnen genügend Festigkeit und Leitungsfähigkeit zu erteilen.

Der zur Ausführung des Verfahrens dienende Ofen setzt sich zusammen aus dem mittels Deckels dicht abgeschlossenen elektrischen Ofen, dessen Sohle durch den etwas konischen Kanal mit dem Flamm-

Fig. 24.



ofen kommuniziert, um das freiwerdende Metall in letzteren abtropfen zu lassen; ein seitlicher Kanal führt das sich erzeugende Kohlenoxydgas nach dem Flammofen, in welchem es mit der aus dem Wärmergenerator zugeführten heißen Luft zusammen trifft. Die Barren werden unter Führung von Schlitten getragen, die mittels der durch Schnecke und Rad angetriebenen Schrauben gegen den Ofen vorgeschoben werden können, in welchen die Barren mit ihren vorderen Enden durch die mit Asbestdichtung versehenen Oeffnungen eindringen.

Die Vorgänge im Ofen können mittels einer Schaulinse beobachtet werden.

Den Barren wird der Strom einer kräftigen Dynamomaschine durch die Basaltplatte des Schlittens zugeführt und bildet sich also im Ofen zwischen den Barrenenden der Voltasche Bogen. Unter dem Einfluss der durch letzteren erzeugten enormen Wärme reduziert sich die Thonerde an der Kohle; das freigewordene Aluminium verbindet sich mit dem Kupfer und die entstandene Aluminiumbronze fällt in Tropfen nach der Sohle und in den Flammofen, wo sie Refination erfährt. Das infolge der Reduktion sich bildende Kohlenoxydgas tritt nach dem Flammofen durch den Kanal, an dessen Ausmündung es sich durch Zusammentreffen mit der aus dem Wärmergenerator zuströmenden heißen Luft entzündet. Nach Massgabe der mittels der Linse zu beobachtenden Vernutzung der Barren schiebt man letztere mittels Schrauben allmählich nach. Sind hierbei endlich die Schlitten in das Ende des ihnen möglichen Weges eingetreten, so setzt man

einen frischen Barren an den der Behandlung weiter unterliegenden an, wobei ersterer Stützung in der Führung findet; dann nimmt man den den vorderen Barren im Schlitten festhaltenden Bügel ab, bewegt den Schlitten unter den frisch angesetzten Barren und befestigt dann diesen durch Wiederaufsetzen des Bügels im Schlitten.

Eine Arbeitsöffnung gestattet, die auf der Sohle des Flammofens sich ansammelnde Metallmasse zur Trennung von der Schlacke mit Kalk oder anderen Flussmitteln zu versetzen; die Legierung wird von Zeit zu Zeit durch einen Abstich entleert. Das gleiche Resultat lässt sich auch erreichen, wenn man unter jedem Elektrodenpaar zum Auffangen des Metalles einen Tiegel anordnet.

Um an Aluminium reiche Bronzen darzustellen, nimmt man zur Bereitung der Barrenmasse die bei einer vorhergehenden Operation erhaltene Legierung in Gestalt von Pulver. Man pulverisiert dieselbe sehr leicht dadurch, dass man sie geschmolzen auf eine sehr rasch rotierende Scheibe fallen lässt. Verwendet man die neue aluminiumreichere Legierung wiederum zur Zusammensetzung der Barrenmasse u. s. f., so kann man das Metall schliesslich in einem sehr hohen Grade von Reinheit gewinnen.

Das mit Bezug auf die Darstellung von Aluminiumbronze beschriebene Verfahren kann in gleicher Ausführungsweise zur Gewinnung auch anderer Metalle und Metalllegierungen dienen, wie von Magnesium, Silicium u. s. w., selbst zur Gewinnung von Eisen, Kupfer, Blei u. a., insbesondere da, wo deren Erze weit von den Lagerstätten der Kohle gefördert werden, oder da, wo man über bedeutende Wasserkraft verfügt. Es ist nur nötig, zur Zusammensetzung der Barren die der Natur des jeweiligen Metalles entsprechenden Substanzen zu verwenden. Besitzen die Barren ungenügend Leitungsfähigkeit, so versieht man sie mit einer metallenen Seele, die als Stromleiter dient und gleichzeitig auch das Mittel zum Ansetzen des frischen Barrens bietet.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Gewinnung von Metallen und Metalllegierungen mit Hilfe von Elektrizität, darin bestehend, dass man die benötigten Substanzen zu Stäben, Stangen oder Barren formt und diese an ihren Enden so zurichtet, dass man während der Verarbeitung frische Stangen, Stäbe oder Barren anfügen kann, und dass man diese Stangen, Stäbe oder Barren sämtlich oder nur zum Teil als Elektroden zur Erzeugung des Voltaschen Bogens in einem Raum verwendet, der, über einem Flammofen angeordnet, mit diesem kommuniziert, so dass das unter der Einwirkung der durch den Voltaschen Bogen entwickelten Wärme freiwerdende Metall sich im Flammofen zur Raffination ansammeln kann und wobei die vernutzte Barrensubstanz durch Anfügung frischer Barren kontinuierlich ersetzt wird.
2. Zur Ausführung des unter 1. angegebenen Verfahrens die Herstellung der Stangen, Stäbe oder Barren durch hydraulische Pressung der mit Hilfe geeigneter Bindemittel (Teer, Sirup oder dergleichen) bereiteten Mischung und die Anbringung von Schraubenlöchern und Schraubenzapfen bzw. Schraubengewinden zum Aufschrauben einer Muffe an den Barrenenden behufs An-

fügung des frischen Barrens an den der Reduction unterliegenden Barren.

3. Zur Ausführung des unter 1. angegebenen Verfahrens ein Apparat, zusammengesetzt aus einem Flammofen, einem auf diesem angeordneten elektrischen Ofen, in welchen die Stäbe, Stangen oder Barren mit ihren vorderen Enden durch abgedichtete Oeffnungen von aussen nach Massgabe ihrer Vernutzung etwa mittels Schlittens und Schraube ohne Ende eingeschoben werden und wobei der elektrische Ofen mit dem Flammofen einerseits an der Sohle für den Uebertritt des ausgeschiedenen Metalles bzw. der gebildeten Legierung und andererseits durch seitliche Züge zur Abführung des entwickelten Kohlenoxydgases kommuniziert und die Barren (Stangen, Stäbe) sämtlich oder nur zum Teil mit einer Elektrizitätsquelle in Verbindung stehen.

D.R.P. Nr. 49207. Klasse 40.

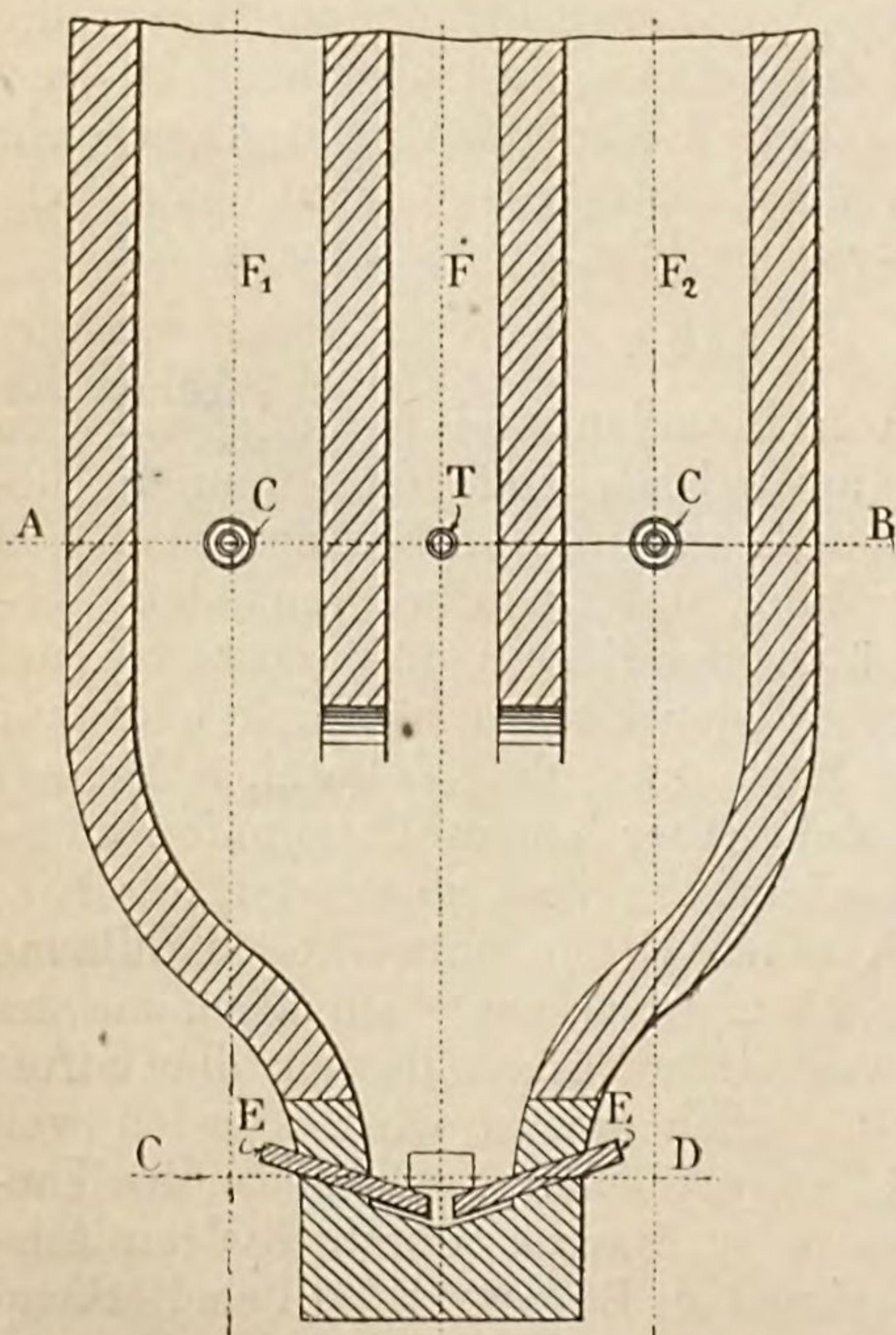
Louis Reuleaux in Liège.

Ofen zur Vorheizung von Materialien, welche elektrolysiert werden sollen.

Patentiert vom 27. Januar 1889 ab.

Der Zweck dieser Vorheizung, welche ihrem Wesen nach beschrieben ist, besteht darin, die Materialien, welche durch die galva-

Fig. 25.



nische Wärme oder durch die elektrische Einwirkung, verbunden mit der Elektrolyse, zu zersetzen und zu schmelzen bestimmt sind, vor ihrer Ankunft in dem elektrischen Schmelzherd auf eine möglichst hohe Temperatur zu bringen.

Man verwendet zu diesem Zwecke einen auf beistehender Zeichnung dargestellten Ofen mit drei Schächten, dessen obere Schachtwände senkrecht oder schräg angebracht sein können. In den Mittelschacht bringt man Koks oder Holzkohle.

In die seitwärts befindlichen Schächte bringt man die Erze und die Flussmittel.

Der Mittelschacht ist mit Düsen und die seitwärts befindlichen Schächte sind mit Knallgasdüsen versehen. Diese Düsen sind genügend von den Elektroden und ihrem Wirkungskreis entfernt angeordnet, damit der Wind etc.,

welchen sie einführen, die Wirkung der Elektroden nicht beeinträchtigt.

Durch die Mitteldüsen wird atmosphärische Luft und durch die Knallgasdüsen Steinkohlengas oder Wasserstoffgas oder ein flüssiger Brennstoff eingeblasen. Die durch die Mitteldüse eingeblasene atmosphärische Luft verbrennt einen Teil des Koks oder der Holzkohle, welche sich im Mittelschacht befindet, und erhitzt auf diese Weise den anderen Teil der Kohle oder des Koks.

Das durch die seitlichen Düsen eingeblasene Gas heizt die zu zersetzenden Materialien (Erze und Flussmittel), welche sich in den seitwärts gelegenen Schächten befinden.

Nach unten zu vereinigen sich die drei Schächte zu einem einzigen und schliessen sich an einen der schon bekannten elektrischen Reduktionsherde an.

Sowie die Materialien in dem Schmelzherd reduziert werden und die Erzeugnisse aus demselben in die freie Luft fliessen, werden dieselben in dem Schmelzherd durch neue Materialien ersetzt, welche, anstatt wie gegenwärtig kalt, stark erhitzt in denselben kommen. Da der durch einen Brennstoff erzeugte Wärmeertrag viel weniger kostspielig ist als derjenige, welcher durch Elektrizität erzeugt wird, so werden dadurch die Selbstkosten der erzeugten Metalle wesentlich billiger.

Für die Erhaltung der Wände des Ofens und besonders derjenigen des Mittelschachtes kühlt man dieselben ab, wenn es nötig ist, sei es durch eine Bewässerung oder durch in den Wänden angebrachte Röhren, in welchen man fließendes Wasser zum Umlauf bringt.

Patentanspruch.

Ein Ofen mit drei Schächten, wovon der Mittelschacht mit Düsen für atmosphärische Luft, während die zwei anderen Schächte mit Knallgasdüsen zum Einblasen von atmosphärischer Luft oder Sauerstoff und Wasserstoffgas oder Steinkohlengas, oder auch einem flüssigen Brennstoff versehen sind, in Verbindung mit einem elektrischen Reduktionsherd.

D.R.P. Nr. 50508. Klasse 40.

Martin Kiliani in Neuhausen (Schweiz).

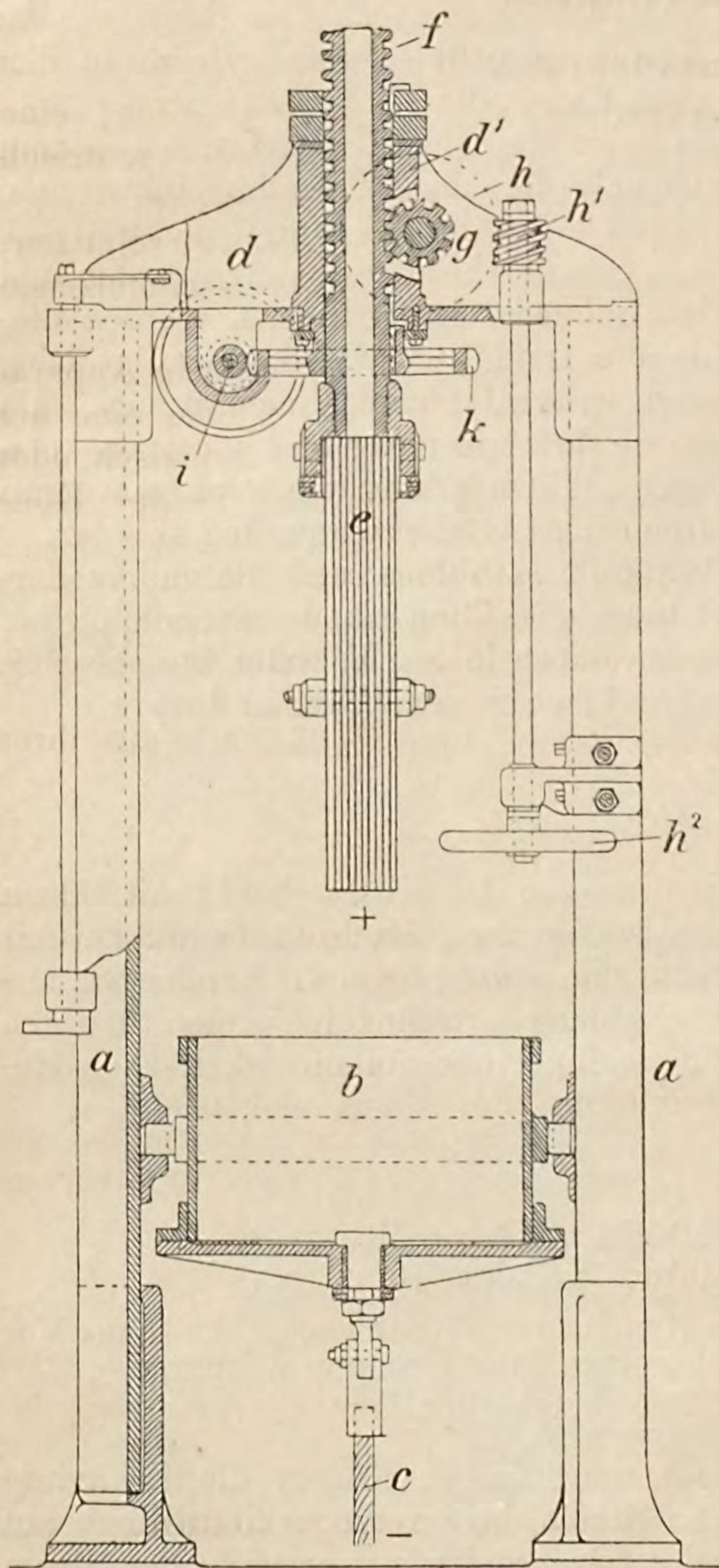
Neuerungen bei der Elektrolyse flüssiger Körper.

Patentiert vom 21. April 1889 ab.

Erfolgt bei der Elektrolyse flüssiger Körper die Erhitzung des Elektrolyten allein durch den Strom, so ist die erhitzte Zone auf den Raum zwischen den Elektroden beschränkt, sofern nicht der Strom so stark gewählt wird, dass die Masse zwischen den Elektroden weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt und Wärme auch an die weitere Umgebung abgegeben wird. Eine solche Erhitzung aber wirkt der Ausscheidung der Ionen entgegen, da dieselben in flüssigen Elektrolyten um so leichter wieder aufgelöst werden, je höher die Temperatur ist. Im Interesse einer ökonomischen Arbeit muss also die Temperatur des Elektrolyten möglichst niedrig gehalten werden. Macht man nun den Strom nur so stark, dass die Masse nur eben geschmolzen bleibt

und gut leitet, so bildet sich bei bisherigen Elektroden — die bloss in senkrechter Richtung eine minimale, lediglich ein Nachschieben der abgebrannten Kohlenelektrode bis auf konstante Polentfernung bezweckende Bewegung gegeneinander hatten — an der Oberfläche des

Fig. 26.



Bades eine feste Kruste, welche das kontinuierliche Zugeben neuer Masse, die Mischung derselben mit dem Schmelzfluss, sowie die Regulierung der Elektrodenentfernung, also überhaupt ein kontinuierliches regelmässiges Arbeiten unmöglich macht.

Sorgt man aber dafür, dass eine der Elektroden oder beide sich kontinuierlich bewegen, speziell pendelnd, zentrisch oder exzentrisch rotierend, so wird die Kruste successive immer wieder in die geschmolzene Masse hineingerührt; es bleibt dann einerseits an der Oberfläche der zu elektrolysierenden Masse eine Oeffnung zum Nachgeben neuer Masse, welche gut in die geschmolzene Masse eingerührt wird, und andererseits lässt sich die durch Abbrennen der Elektroden veränderte gegenseitige Entfernung derselben wieder leicht auf das ursprüngliche Mass zurückführen. Eine einfache konzentrische Drehung kann für ein zufriedenstellendes Resultat oft schon genügen, doch sollte man dann der tauchenden Elektrode einen Querschnitt geben, welcher vorspringende Teile hat, also überhaupt eine eckige oder unregelmässige Form. Falls der Querschnitt der tauchenden Elektrode hingegen ein ganz oder annähernd

konzentrischer ist, soll man die Bewegung der Elektrode exzentrisch anordnen, was am einfachsten dadurch geschehen kann, dass man die Elektrode exzentrisch zur Drehung derselben einsetzt, oder auch durch einen beliebigen speziellen exzentrischen Mechanismus geschehen könnte.

Auf beistehender Zeichnung ist beispielsweise die einfache konzentrische Anordnung der Elektrodenachse mit konzentrisch eingesetzter eckiger Elektrode gezeigt.

Säulen tragen das Gefäß für die flüssig zu elektrolysierende Masse; in dasselbe wird der negative Strom von unten eingeführt. Die Brücke der beiden Säulen hat die Vorrichtung zum Halten und Bewegen der positiven Elektrode.

Von der Schneckenwelle aus wird die tauchende Elektrode also in beständiger Rotation erhalten, während durch Handrad die Höher- oder Tieferstellung derselben bewerkstelligt wird.

Patentansprüche.

1. Bei der Elektrolyse flüssiger Körper das Verfahren, eine oder beide der Elektroden kontinuierlich pendelnd oder zentrisch oder exzentrisch rotierend zu bewegen; zu dem Zwecke:
 - a) die Oberfläche des Elektrolyten vor dem Einfrieren zu schützen;
 - b) die aufgegebenen festen Zuschläge in den bereits geschmolzenen Massen des Bades gleichmässig zu verteilen.
2. Zur Ausführung des unter 1. angegebenen Verfahrens ein Apparat für die Elektrolyse flüssiger Körper, bei welchem eine der Elektroden oder beide Elektroden pendelnd oder zentrisch oder exzentrisch rotierend sich bewegen und zugleich in der Höhe verstellbar sind.

Englische Patente.

Nr. 2712. J. H. Johnson. Raffination von Metallen. 12. September 1872.

Nr. 474. A. Werdermann. Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen. 10. Febr. 1873.

Amerikanische Patente.

Nr. 335499. Ch. S. Bradley und E. F. Crocker. Verfahren zum Erhitzen und Reduzieren von Erzen durch Elektrizität. 2. Febr. 1886.

Nr. 430453. L. Wilson. Schmelzen und Reduzieren von Metallen mittels Elektrizität. 11. Juni 1890.

Schwedische Patente.

Nr. 2155. S. O. Rennerfeldt. Verfahren und Anordnung zur Zerlegung von geschmolzenen Haloidsalzen und anderen Metallverbindungen mittels Elektrizität. 8. Jan. 1889.

Spanische Patente.

Nr. 8527. H. C. Bull. Verbessertes elektrometallurgisches Verfahren. 15. Sept. 1889.

Gewinnung der Alkali- und alkalischen Erdmetalle.

D.R.P. Nr. 26962. Klasse 75.

Richard Grätzel in Hannover.

Apparate zur Darstellung der Metalle alkalischer Erden mittels Elektrolyse.

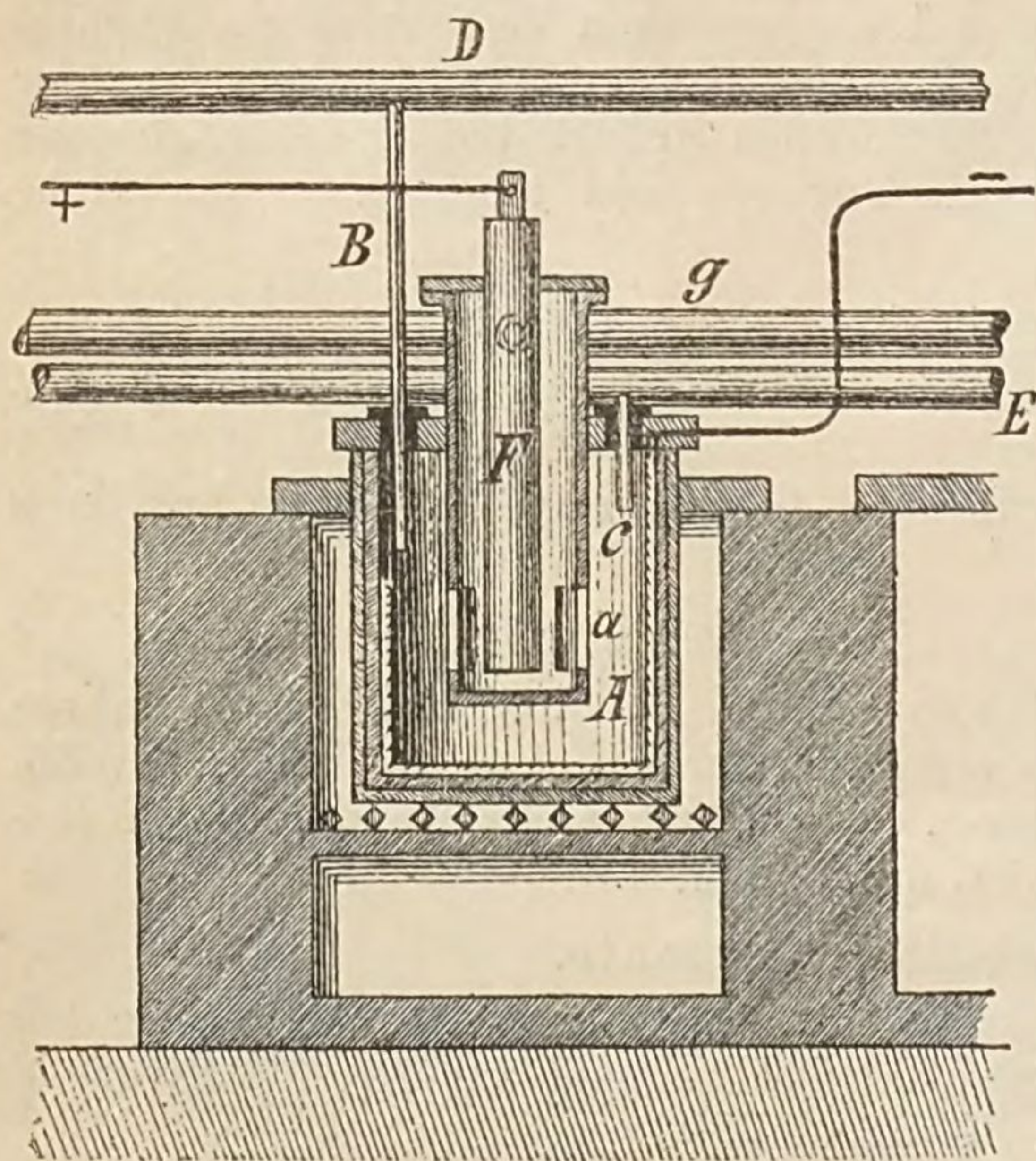
Patentiert vom 9. Oktober 1883 ab.

Die Neuerungen an den Apparaten zur fabrikmässigen Darstellung von Erdalkalimetallen auf dem Wege der Elektrolyse aus den

betreffenden Chlor- und Fluorverbindungen unter Beihilfe eines reduzierenden Gasstromes bestehen einestheils in der Verwendung der Schmelzgefäße als negative Elektroden, und andererseits in der Isolierung beider Elektroden in solcher Weise, dass das an der positiven Elektrode entwickelte Chlor isoliert vom reduzierenden Gase abgeführt werden kann. Als Elektrizitätsquelle dient eine Dynamomaschine.

In dem Ofen *O* sind, je nach der Stärke der Dynamomaschine, zwei bis fünf Schmelzgefäße *A*, welche gleichzeitig auch als Zersetzungsgefäße dienen, hinter- oder nebeneinander angeordnet, und zwar jedes in einem besonderen Herde. Die Gefäße *A*, welche beliebiger Form sein können, am zweckmässigsten jedoch tiegelförmig gestaltet sind, bestehen aus Metall (für Aluminium aus Kupfer, Eisen, Stahl; für Magnesium insbesondere aus schmiedbarem Gussstahl) und

Fig. 27.



bilden die negative Elektrode. Sie stehen auf einer in der Mitte eines Rostes angebrachten Chamotteplatte, und wird der Herd oben nach dem Einsetzen des Gefäßes mittels einer aus zwei Hälften bestehenden Chamotteplatte geschlossen.

Jedes Schmelzgefäß ist mit einem Deckel aus gleichem Metall verschlossen. Das reduzierende Gas gelangt von der gemeinsamen Hauptleitung *D* in das Schmelzgefäß und zurück in die Ableitung *E*.

Um beide Elektroden zu isolieren und das an *F* entwickelte Chlor sowie das isolierende Gas getrennt voneinander zu erhalten, ist die Kohlenelektrode in einem besonderen Gefäß oder Einsatz eingeschlossen und mit demselben durch eine Oeffnung im Deckel in das Schmelzgefäß *A* eingehängt. Das Gefäß *e* besteht aus Chamotte, Porzellan oder anderem feuerfesten, die Elektrizität nicht leitenden Material und besitzt vorteilhaft cylindrische Form. Es ist oben mittels eines die Kohlenelektrode durchlassenden Deckels geschlossen und hat unten an der Seite oder am Boden Oeffnungen *a* zum ungehinderten Zutritt der Schmelze zur Kohlenelektrode. Das entwickelte Chlor tritt durch die seitlich oben angebrachte Leitung in die allen Tiegeln gemeinsame Chlorableitung *g*.

Die Verbindung mehrerer Schmelzgefäße zu einer Batterie erfolgt in der bekannten Weise.

Für die Darstellung von Aluminium kann der beschriebene Apparat insofern eine Modifikation erfahren, als das Aluminium sich

entweder an der negativen Elektrode niederzuschlagen oder auf dem Boden des Schmelzgefäßes abzulagern pflegt, so dass es vorteilhaft ist, als negative Elektrode nur Einsätze aus Metall und besonders aus Aluminium zu benutzen. Man stellt daher das eigentliche Schmelzgefäß aus Porzellan, Steingut oder ähnlichem feuerfesten Material her und schützt es durch einen äusseren Metallmantel vor der direkten Flammenberührung. Man kann auch den Einsatz in ein Schmelzgefäß aus Graphit setzen unter Weglassung des Metallmantels, oder man setzt den Einsatz in ein Gefäß aus anderem Metall, welches der angewendeten Hitze zu widerstehen vermag.

Behufs Verminderung der elektrischen Spannung innerhalb des Apparates sowie zur Wiederaanreicherung des sich erschöpfenden Schmelzbades werden im Einsatz neben der Kohlenelektrode und völlig unabhängig von derselben Platten oder Stangen eingesetzt, welche aus einer Mischung äquivalenter Mengen von Thonerde und Kohle für Aluminium, und von Magnesia und Kohle für Magnesium bestehen. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoff des Erdoxydes, dessen Metall sich mit dem Chlor verbindet und in die Schmelze tritt.

Patentansprüche:

1. Ein Apparat zur fabrikmässigen Darstellung der Metalle der Erden aus ihren wasserfreien Chlor- und Fluorverbindungen, bestehend aus einem geschlossenen und als negative Elektrode dienenden Schmelzgefäß *A* aus Metall mit Ein- und Auslass für reduzierendes Gas, in Kombination mit dem die positive Elektrode umgebenden und an den Seiten oder am Boden mit Oeffnungen versehenen Gefäß aus nichtleitendem feuerfesten Material zur Isolierung der Elektroden und zur gesonderten Abführung des entwickelten Halogens.
2. Bei der fabrikmässigen Darstellung von Aluminium in beschriebener Weise die Anwendung von Metalleinsätzen, besonders aus Aluminium, als negative Elektrode.
3. Zur Verminderung der elektrischen Spannung innerhalb des unter 1. beschriebenen Apparates sowie zur Wiederaanreicherung des sich erschöpfenden Schmelzbades die Anwendung von aus äquivalenten Mengen von Thonerde und Kohle bzw. von Magnesia und Kohle bestehenden und innerhalb des Gefäßes *e* unabhängig von der Elektrode angeordneten Platten oder Stäben.

D.R.P. Nr. 30414. Klasse 40.

Dr. Karl Heinrich Wilhelm Höpfner in Berlin.

Darstellung von Natrium und anderen leichten Metallen auf elektrolytischem Wege.

Patentiert vom 21. März 1884 ab.

Um metallisches Natrium aus Kochsalz herzustellen, wird dasselbe in einem Tiegel geschmolzen, auf dessen Boden sich eine Schicht Kupfer oder Silber befindet. Statt des letzteren können auch andere schwere Metalle verwendet werden, nicht aber Quecksilber, dessen Siedepunkt zu niedrig ist. Die Seitenwände des Tiegels bestehen aus

nicht leitendem Material. Die Metallschicht am Boden des Tiegels soll als Anode dienen und wird deshalb durch einen von unten oder von der Seite eingeführten Eisen- oder Kupferdraht mit dem entsprechenden Pol der galvanischen Batterie oder Dynamomaschine in Verbindung gesetzt.

Wird nun der Strom dadurch geschlossen, dass die aus Kohle oder einem Metall bestehende Kathode in das geschmolzene Chlorid von oben eingetaucht wird, so beginnt eine lebhafte Abscheidung von metallischem Natrium, welches bei Luftzutritt verbrennt, bei Ausschluss desselben aber leicht gesammelt bzw. abdestilliert werden kann. Während sich hier das leichte Metall oben abscheidet, geht das Chlor nach unten zum Metall und bildet Chlorid, welches bei der hohen Temperatur schmilzt und bei andauerndem Strom die elektrolytische Flüssigkeit der Anode darstellt. Wegen ihrer Schwere bleibt sie am Boden des Tiegels.

Statt des Chlorids können auch andere Natriumverbindungen in dieser Weise zersetzt werden. In allen Fällen ist darauf zu achten, dass durch Regulierung der Temperatur, sowie durch passende Wahl der zu zersetzenden Natriumverbindungen und des Materials der Anode eine Gasentwicklung und stromschwächende Polarisierung an der letzteren vermieden wird. Ebenso wie das Natrium können auch andere Alkalien und Erdmetalle aus den Chloriden und sonstigen schmelzbaren Verbindungen derselben dargestellt werden. So z. B. Magnesium.

Um hohe Temperaturen zu vermeiden, kann man Doppelverbindungen bzw. Mischungen verschiedener Salze oder Oxyde anwenden.

Weder Kochsalz noch Chlorkalium konnte über einer Bunsenschen Gasflamme zum Schmelzen gebracht werden, nach Vermischen beider Substanzen geschah die Schmelzung und elektrolytische Zersetzung sehr leicht.

Zur direkten Gewinnung von Aluminium nach der beschriebenen Methode dient der schmelzbare Kryolith oder andere schmelzbare Aluminiumdoppelverbindungen.

Aluminiumchlorid wird in bequemer Weise durch Glühen von Aluminiumoxyd in einem Strom eines gasförmigen organischen Chlorids, z. B. Chloroform, hergestellt.

Patent-Anspruch:

Darstellung leichter Metalle durch elektrolytische Zersetzung geschmolzener Chloride und sonstiger Metallverbindungen unter Benutzung von Schwermetallen als Anode zur Vermeidung der Polarisierung.

D.R.P. Nr. 34728. Klasse 40.

Johannes Omholt aus Arendal (Norwegen) z. Z. in Gössnitz und die Chemische Fabrik Gössnitz, Böttiger & Seidler in Gössnitz.

Verfahren und Apparate zur kontinuierlichen Darstellung von Leichtmetallen mittels Elektrolyse aus den betreffenden feuerflüssigen Halogenverbindungen.

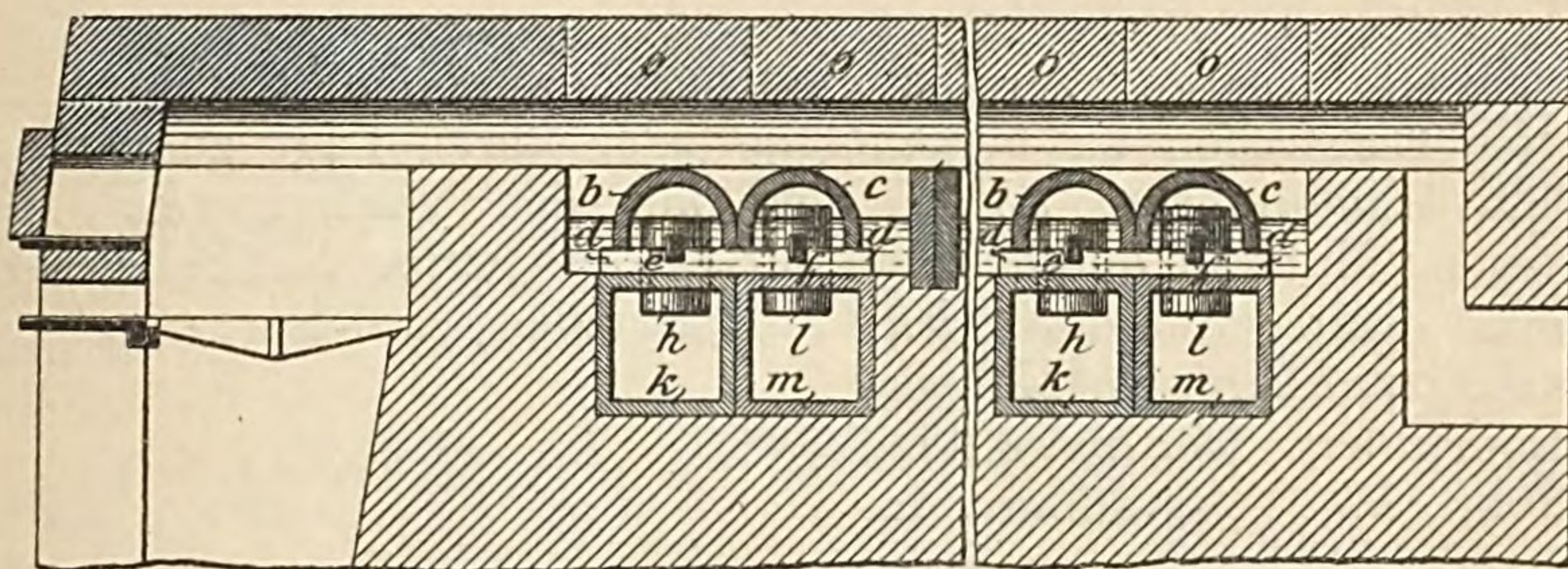
Patentiert vom 6. Juni 1885 ab.

Um eine für den Grossbetrieb geeignete Herstellung der Leichtmetalle durch Elektrolyse zu ermöglichen, haben wir Apparate kon-

struiert, deren Vorzüge ausser in ihrer Einfachheit besonders darin liegen, dass es mittels unserer Apparate möglich gemacht werden soll, die Leichtmetalle auf elektrolytischem Wege in kontinuierlichem Betriebe darzustellen. Wir erreichen dies, wie aus den Fig. 28, 29 und 30 ersichtlich ist, durch passende Anordnung von horizontal gelagerten, sogenannten Halbbretorten in einem Flamm- oder auch Muffelofen, ferner durch geeignete Verbindung dieser Halbbretorten mit zweckmässigen Vorlagen, sowie durch Abführen der in den Halbbretorten abgeschiedenen Leichtmetalle in geschmolzenem oder gasförmigem Zustande in die Vorlagen, ohne die Wirkung des elektrischen Stromes zu unterbrechen. Die in den Vorlagen angesammelten Metalle werden von Zeit zu Zeit in heissem Zustande herausgeschafft und unter Abschluss der Luft erkalten gelassen.

Der in Fig. 28 im Längsschnitt dargestellte Apparat besteht im wesentlichen aus einem Flammofen, dessen Herd durch Scheidewände *aa* . . . in voneinander isolierte Abteilungen geteilt ist. In jeder dieser Abteilungen sind je zwei Halbbretorten *b* und *c* horizontal und parallel

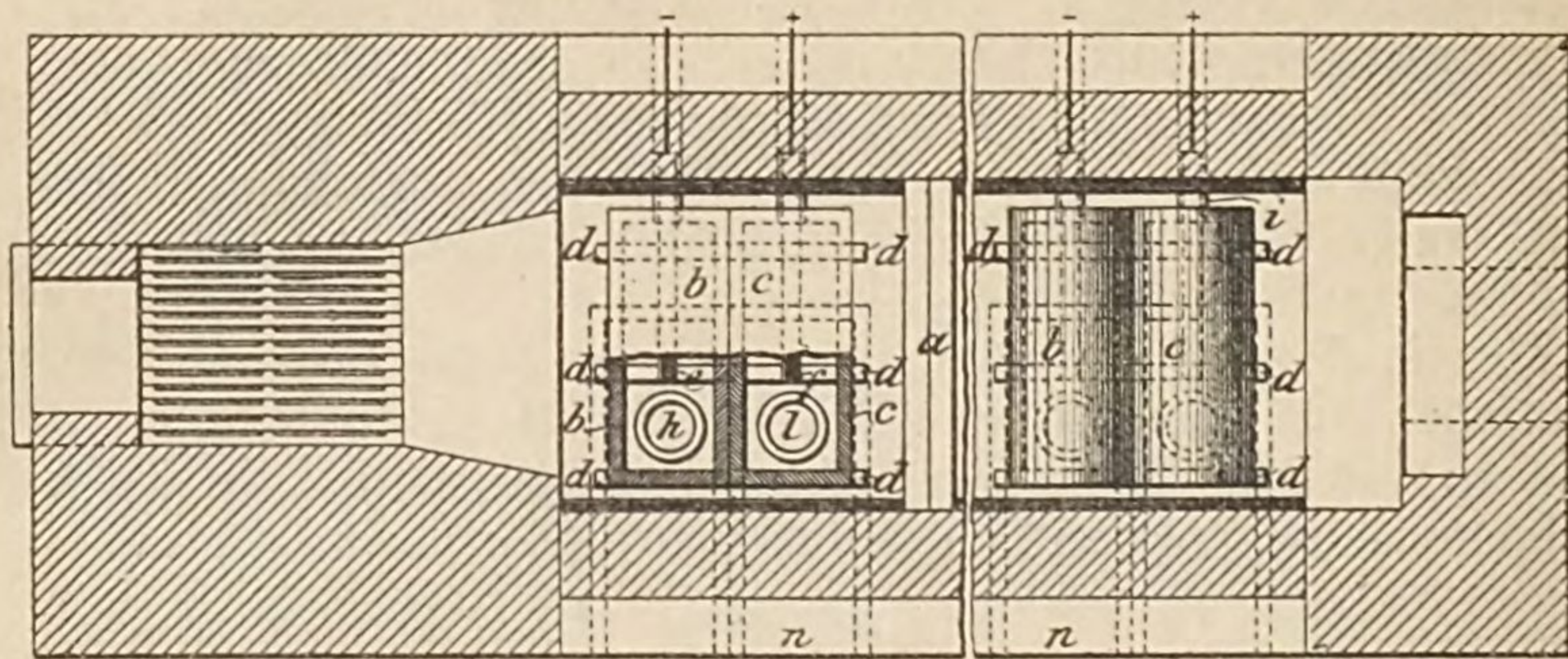
Fig. 28.



derartig auf Unterlagen *dd* . . . aus feuerfestem Material nebeneinander gestellt, dass die Halbbretorten durch einen geringen Zwischenraum von der Sohle des Herdes getrennt sind. Die mit *bb* . . . bezeichneten Halbbretorten dienen zur Aufnahme der negativen Elektroden *ee* . . ., die Halbbretorten *cc* . . . dagegen enthalten die positiven Elektroden *ff* . . . Die zu zersetzende Halogenverbindung befindet sich auf dem Herd des Flammofens in geschmolzenem Zustande, und zwar in solcher Höhe, dass die in den Halbbretorten gelagerten Elektroden vollständig davon bedeckt sind. Das an den negativen Elektroden sich abscheidende Metall, sowie das an den positiven Elektroden frei werdende Halogen sammeln sich im Innern der Halbbretorten an und sind durch den durch das Eintauchen der Halbbretorten in die Schmelze gebildeten hydraulischen Verschluss von den Feuergasen abgeschlossen. Die Halbbretorten werden aus feuerfestem, nicht leitendem Material hergestellt und zweckmässig im Innern mit einem Futter aus kohlenstoffhaltigem Material versehen. Die Elektroden bestehen aus Kohle oder widerstandsfähigem Metall. Sie liegen in den Halbbretorten in der Längsrichtung derselben, wie in der Zeichnung angedeutet, sind an der einen Seite in das Mauerwerk des Ofens hineingeführt, wie bei *g* in Fig. 30, und dort mit den Leitungsdrähten für den elektrischen

Strom verbunden. Damit sich ausserhalb der Halbreorten an den Elektroden kein Metall bzw. Halogen abscheiden kann, sind die zwischen den Stirnwänden der Halbreorten und dem Mauerwerk befindlichen kurzen Stellen der Elektroden durch eine Chamotte-Umkleidung k isoliert. Durch diese Konstruktion erreichen wir, dass das

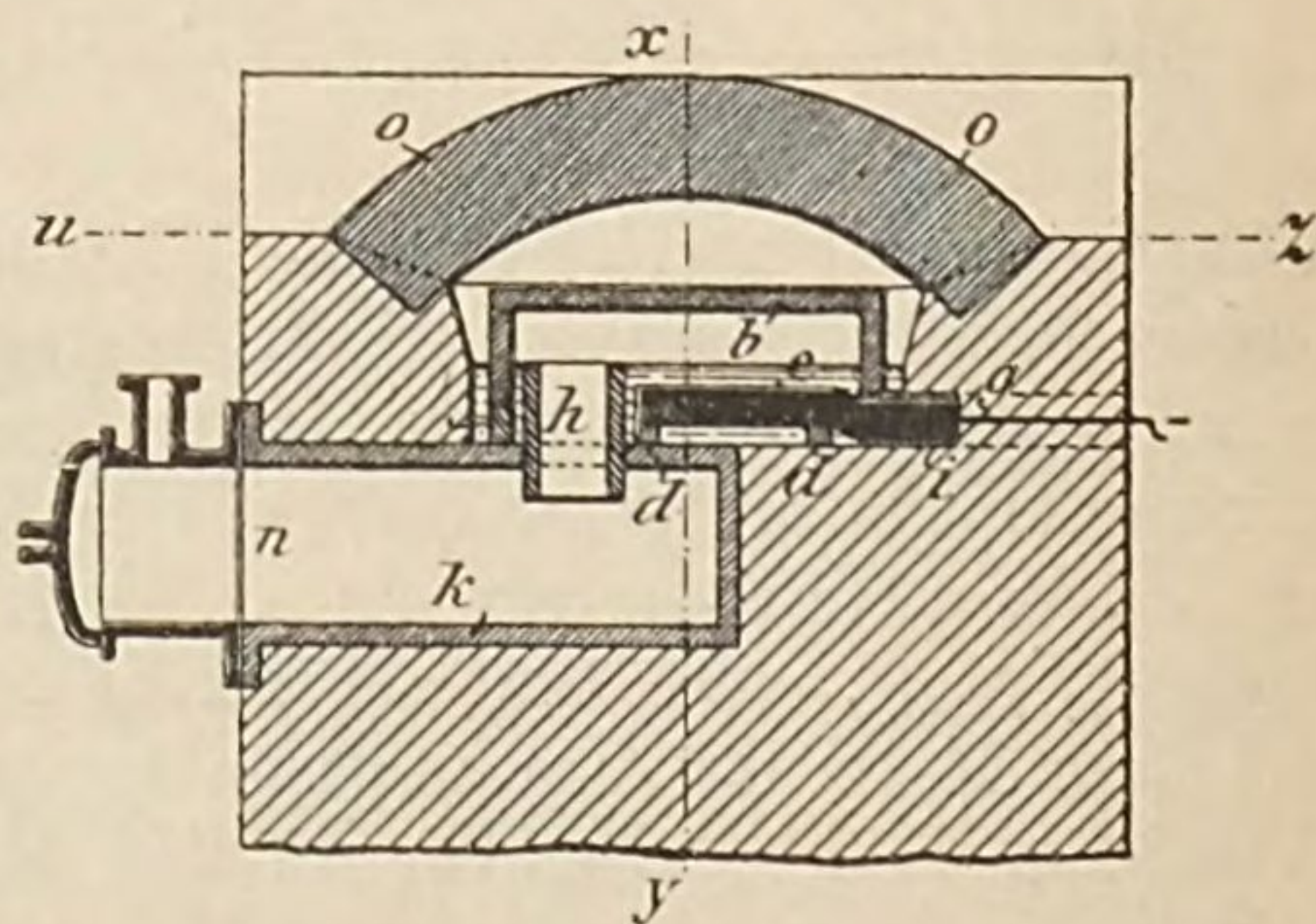
Fig. 29.



Auswechseln gesprungener Halbreorten bewerkstelligt werden kann, ohne die Elektroden zu beschädigen oder deren Lage zu verändern.

Die Halbreorten $bb \dots$ sind mit den Vorlagen $kk \dots$ aus feuerfestem Material durch je ein kurzes, am besten vertikal gestelltes, möglichst weites Rohrstück $hh \dots$ verbunden, welches zweckmässig aus kohlenstoffhaltigem Material zu bestehen hat. Der obere Rand der Röhre $hh \dots$ bestimmt das Niveau der Schmelze in jeder Herdabteilung. Das an den Elektroden $ee \dots$ sich abscheidende Metall sammelt sich unter den Halbreorten $bb \dots$ auf der Oberfläche der Schmelze an und gelangt von hier aus entweder in geschmolzenem oder gasförmigem Zustande durch die Röhre $hh \dots$ in die Vorlagen $kk \dots$, wo es sich in untergestellten Gefässen ansammelt. Die Vorlagen $kk \dots$ sind ähnlich wie die Retorten zur Leuchtgasdarstellung bei n mit eisernen Mundstücken verschlossen, nach deren Oeffnen die untergestellten und mit Metall gefüllten Gefässe herausgeschafft und durch andere ersetzt werden können. Letztere werden möglichst rasch aus den Vorlagen herausgezogen und unter Ausschluss der Luft bzw. in einer indifferenten Atmosphäre erkalten gelassen. In die Vorlagen k wird indifferentes Gas eingeleitet, um den Zutritt der Luft vollständig auszuschliessen.

Fig. 30.



Die Ableitung des in den Halbreorten $cc \dots$ entstehenden Halogens geschieht in ähnlicher Weise wie die ebenbeschriebene Ab-

führung des Metalls durch kurze Rohrstücke *ll* . . . , deren oberer Rand jedoch ein Geringes über das Niveau der Schmelze hinausragt, um ein Ueberfließen der letzteren in die Vorlagen *mm* . . . zu vermeiden. Aus den Vorlagen *mm* . . . wird das Halogen durch eine Rohrleitung entfernt.

Die zu zersetzende Halogenverbindung kann den einzelnen Herdabteilungen entweder kontinuierlich oder periodisch und zwar sowohl in festem als auch in flüssigem Zustande zugeführt werden.

Um eine Verunreinigung der Schmelze durch Flugasche etc. zu vermeiden, kann man den Ofen auch als Muffel bezw. Muffelofen konstruieren. Auch ist die Anwendung einer Gasfeuerung vorteilhaft.

Zwecks rascherer Auswechselung abgenutzter bezw. gesprungener Halbretorten kann das Ofengewölbe zweckmässig aus abnehmbaren Chamottefaçonstücken *oo* . . . hergestellt werden.

Patent-Ansprüche:

1. Zur kontinuierlichen Darstellung von Leichtmetallen auf elektrolytischem Wege aus deren geschmolzenen Halogenverbindungen die Anwendung von unten offenen, am zweckmässigsten innen mit kohlenstoffhaltigem Material ausgefütterten Gefässen *bc* . . . , deren innerer Raum durch die Schmelze hydraulisch abgeschlossen ist und unter welchen mehr oder weniger horizontal gelagerte, überall von der Schmelze bedeckte Elektroden *ef* . . . angebracht sind.
2. Ableitung der elektrolytisch abgeschiedenen Leichtmetalle in flüssigem oder gasförmigem Zustande aus den Gefässen *bb* . . . *c* . . . in auswechselbare Sammelgefässe.
3. Erkaltenlassen der ausgewechselten Sammelgefässe ausserhalb des Zersetzungsapparates in einer indifferenten Atmosphäre.

D.R.P. Nr. 41494. Klasse 40.

L u d w i g G r a b a u i n H a n n o v e r .

Polzelle.

Patentiert vom 10. Februar 1886 ab.

Bei der elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen begegnet man stets vielfachen Uebelständen, welche in der Verunreinigung des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls gipfeln, das einestheils der Oxydation leicht ausgesetzt ist, anderenteils aber im geschmolzenen Zustande Silicium aufnimmt, welches aus dem für die Zellen, Diaphragmen oder Schmelzgefässe verwendeten Material her stammt. Auch ist eine Vereinigung der in der Schmelze oder Lösung abgeschiedenen Metalltheilchen schwierig, da das Metall in der Flüssigkeit in die Höhe steigen muss, hieran aber infolge der geringen Differenz der spezifischen Gewichte meistens gehindert wird.

Sämtliche Uebelstände werden nach vorliegender Erfindung durch Benutzung entlufteter, glockenförmiger Zellen vermieden, welche unten offen, oben geschlossen sind, in das Bad eingetaucht werden und an

deren höchster Stelle der inneren Oberfläche der negative Pol mündet, derart, dass eine Abscheidung des Metalls nur in der Glocke, und zwar am höchsten Punkt derselben stattfindet, die Glocke sich also nach und nach mit Metall füllt, dessen unteres, mit dem Elektrolyt in Berührung befindliches Niveau sich mehr und mehr je nach der Abscheidung des Metalls senkt, bis die Glocke ganz gefüllt ist, worauf man dieselbe gefüllt aus dem Bade nehmen kann, ohne dass der Prozess unterbrochen zu werden braucht. Die Zelle selbst ist aus siliciumfreiem, feuerfestem, die Elektrizität nichtleitendem Material angefertigt.

Bedingung für den richtigen Verlauf des Prozesses ist, dass beim Beginn desselben sämtliche Luft aus dem Innern der Zelle entfernt und dieselbe ganz mit der Schmelze oder Lösung angefüllt ist. Das Metall scheidet sich dann bei der Elektrolyse am Pol innerhalb

Fig. 31.

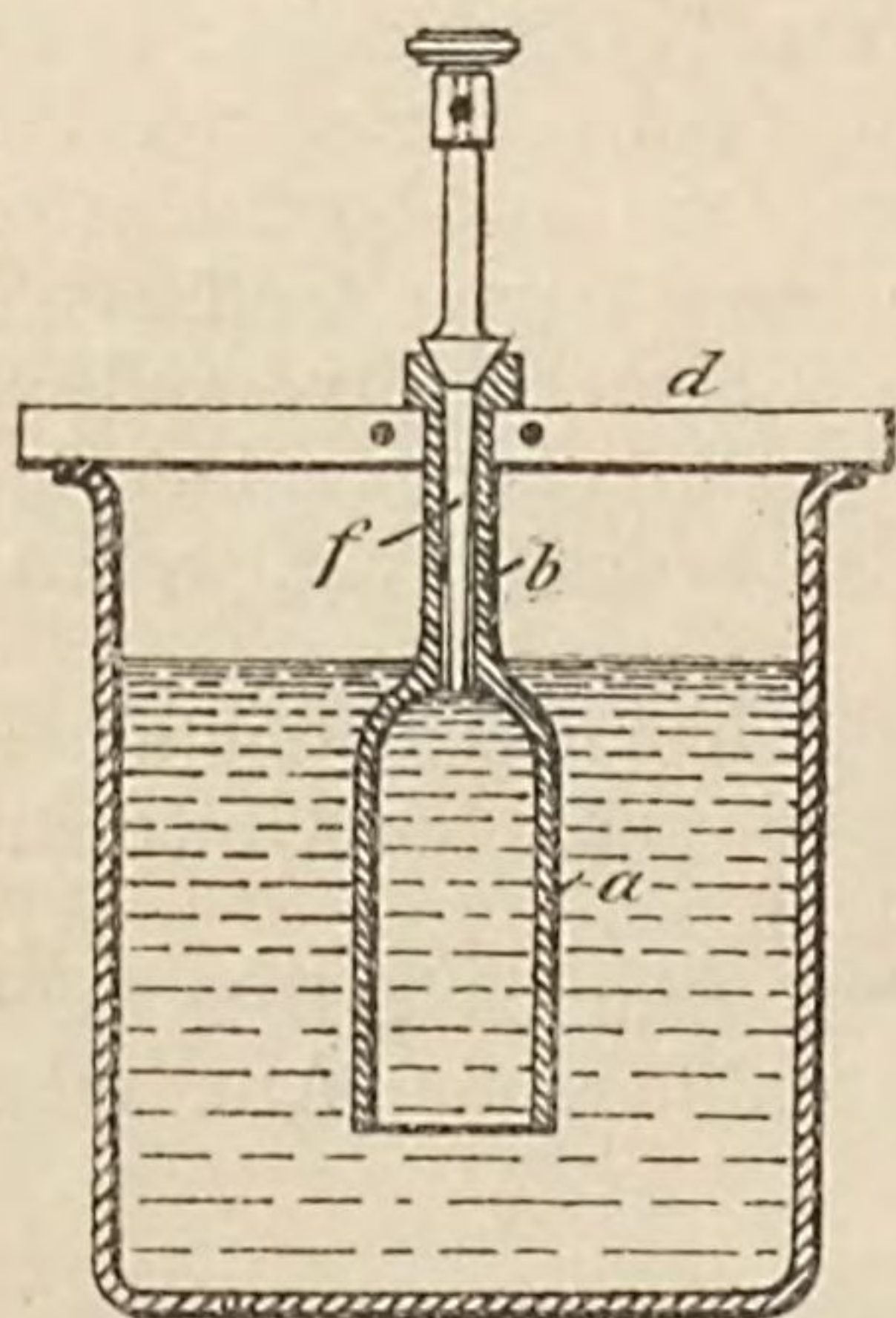
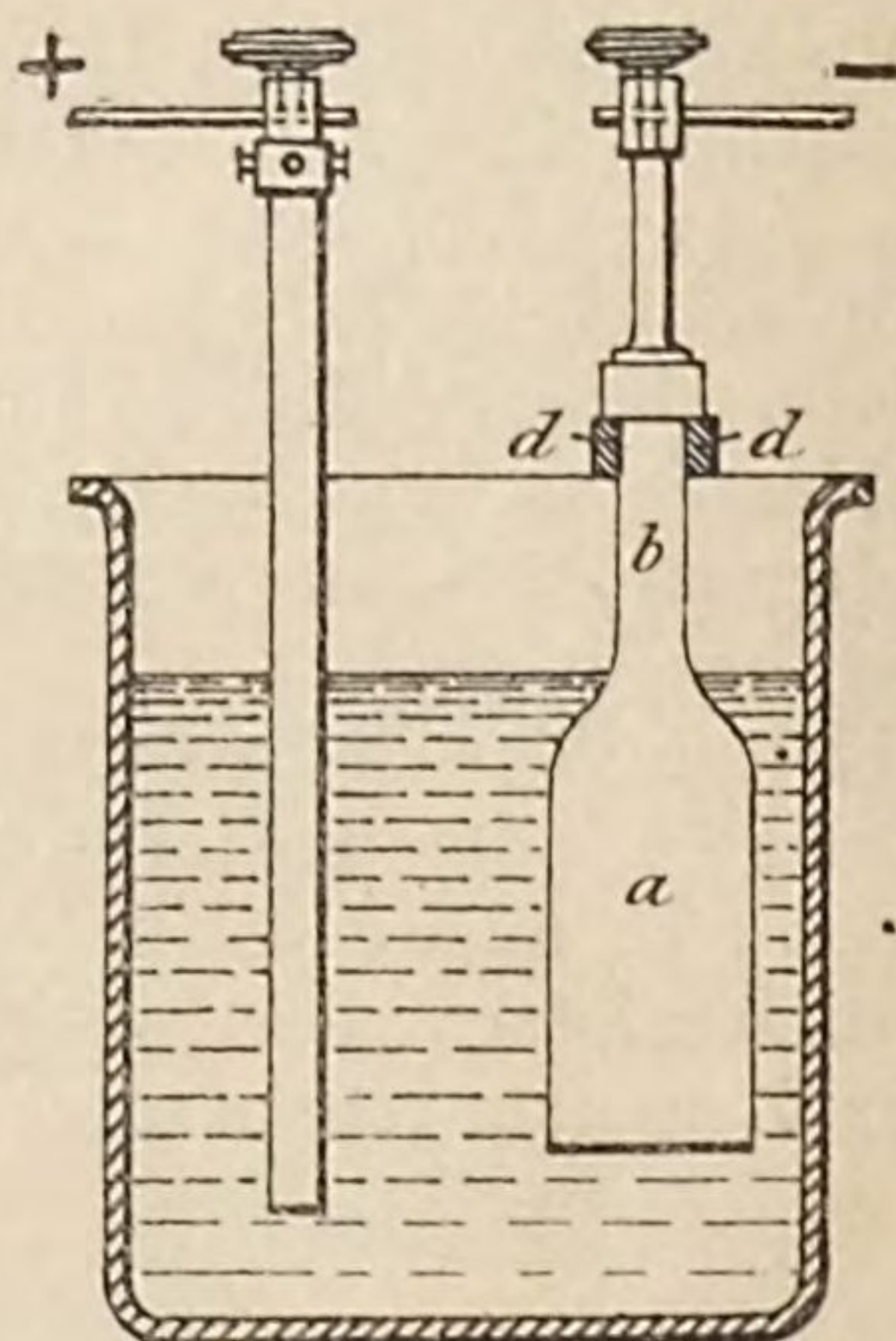


Fig. 32.



der Zelle ab und sammelt sich daselbst, ohne dass es nötig hat, in der Flüssigkeit selbst in die Höhe zu steigen. Das am Pol sich sammelnde flüssige Metall bildet alsdann einen flüssigen Pol, so dass die nur an der Grenzfläche zwischen flüssigem Metall und Schmelze oder Lösung sich abscheidenden Metallteilchen sofort von der grösseren Metallmasse aufgenommen werden und Verluste durch Zerstreuung oder Nichtvereinigung kleiner Metallteilchen ganz vermieden werden.

Diese Vorteile eines flüssigen Metallpols lassen es sogar zuweilen als rätlich erscheinen, schon vor Beginn der Elektrolyse durch Einführung einer genügenden Menge des darzustellenden oder eines anderen bei der Badetemperatur schmelzenden Metalls in die Zelle von vornherein einen flüssigen Pol zu bilden. Dieses Verfahren ist besonders dann vorteilhaft, wenn bei der Elektrolyse sich am Metall abscheidenden Pol feste, den Strom schwächende oder aufhebende Abscheidungen bilden, die sich bei einem flüssigen Pole auch während des Betriebes durch Abstreifen entfernen lassen.

Bei Benutzung derartiger Zellen kann das abgeschiedene Metall

nicht mit Luft in Berührung kommen, es ist somit vor dem Verbrennen geschützt. Das Metall scheidet sich ferner stets an der Oberfläche des Bades ab und bleibt im Zusammenhange.

Die Beschaffenheit des Schmelzgefäßes und dessen Material hat auf das abgeschiedene Metall gar keinen Einfluss. Man hat daher nur für die Zelle ein geeignetes Material zu wählen, das bei der Herstellung von Leichtmetallen z. B. aus Magnesia bestehen kann.

Die Zellen können entweder ganz aus solchem Material angefertigt oder nur an ihrer inneren Oberfläche mit demselben ausgefüttert werden. Die mit elektrolytisch abgeschiedenem Metall in beschriebener Weise angefüllten Zellen werden mittels eines mit Stiel versehenen Deckels unten geschlossen und dann nach Lösung der den Pol mit der Leitung verbindenden Klemme aus dem Bade genommen.

Die Zellen können dann behufs Herausnahme des Metallinhalts abkühlen; oder man entfernt das Metall in flüssigem Zustande aus der Zelle unter Beobachtung der dem betreffenden Metall zukommenden vor Oxydation schützenden Behandlung.

Patentanspruch.

Polzelle zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen von glockenförmiger Gestalt, welche oben gasdicht geschlossen ist und aus siliciumfreier, feuerfester, die Elektrizität nichtleitender, beispielsweise aus Magnesia oder Thonerde ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$ Teile) und einem bis zum Schmelzen oder Sintern erhitzten Gemisch von Kalk und Thonerde oder dergleichen ($\frac{2}{3}$ bis $\frac{1}{3}$ Teile) zusammengesetzter und gebrannter Masse hergestellter bzw. mit solcher Masse ausgefütterter Masse besteht, und welche nach Art einer Taucherglocke ganz in das Bad getaucht und entlüftet wird, und an deren höchster Stelle der inneren Oberfläche der das Metall abscheidende Pol mündet, derart, dass sich das Metall in der Zelle abscheidet und sammelt.

D.R.P. Nr. 51898. Klasse 40.

L u d w i g G r a b a u i n H a n n o v e r .

Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Alkalimetallen aus geschmolzenen Chloriden.

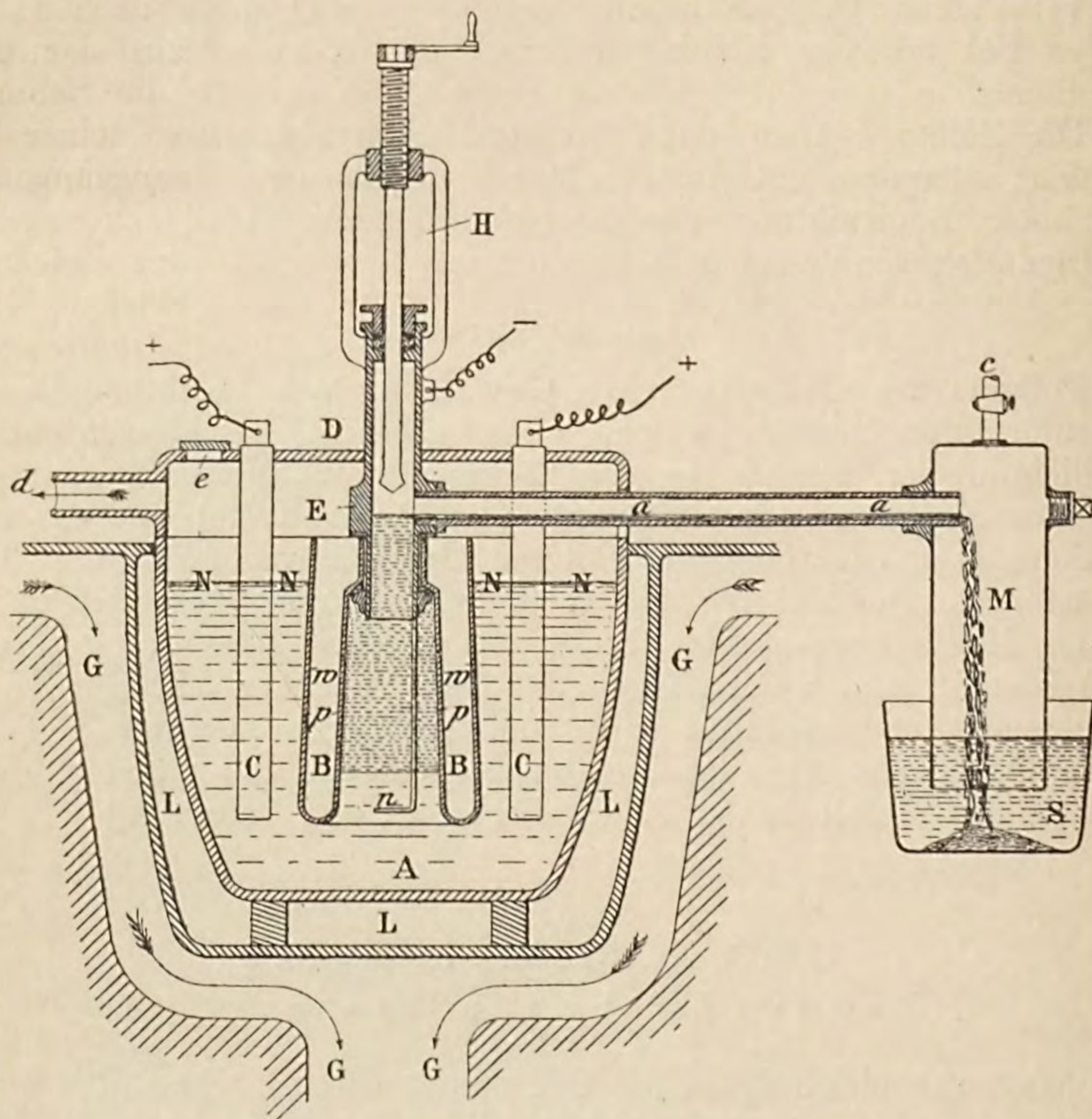
Patentiert vom 8. Oktober 1889 ab.

Aus geschmolzenen (feuerflüssigen) Chloriden auf elektrolytischem Wege Alkalimetalle gewerbsmässig darzustellen, ist bis jetzt noch nicht gelungen, da es bislang wegen der raschen Zerstörung der Apparate nicht möglich war, einen regelmässigen Betrieb für genügend lange Zeit zu unterhalten. Es hat sich bei der Elektrolyse geschmolzener Chloride herausgestellt, dass die zum Auffangen des Alkalimetalles bestimmte Polzelle nach kurzer Zeit zerstört wird.

Da diese Polzellen aus einem Material angefertigt werden müssen, welches feuerfest und zugleich elektrisch nichtleitend sein muss, welchen Bedingungen Porzellan, Chamotte oder dergleichen entspricht, so lag es nahe, die rasche Zerstörung der Polzellen auf die chemische Wir-

kung des Alkalimetalles — unterstützt durch die verhältnismässig hohe Temperatur der Schmelze — zurückzuführen. Eingehende Untersuchungen haben nun ergeben, dass die rasche Zerstörung der Polzellen nicht direkt der angreifenden Wirkung des Alkalimetalles zugeschrieben werden darf, die Ursache der raschen Zerstörung vielmehr darin zu suchen ist, dass der elektrische Strom durch die Polzellenwandung hindurch Leitung findet. Selbst aus gut glasiertem Porzellan gefertigte Polzellen haben sich für den elektrischen Strom als

Fig. 33.



durchlässig erwiesen, so dass nach einiger Zeit die Wandungen durchbohrt werden.

Demgemäss erschien es notwendig, eine Polzelle anzuwenden, welche eine leitende Verbindung durch die Polzellenwand hindurch nicht zulässt.

Dieser Zweck wird nach vorliegender Erfindung dadurch erreicht, dass man von dem unteren Rand der glockenförmigen Polzelle aus eine Wand bis über das Niveau der Schmelze führt, so dass eine elektrisch leitende Verbindung zwischen der im Innern und ausserhalb der Polzelle befindlichen Masse nur durch die untere Oeffnung der Zelle, aber nicht durch die Wand derselben hindurch stattfinden kann.

Ein nach vorliegender Erfindung konstruierter Apparat zur gewerbsmässigen Gewinnung von Alkalimetallen ist im Vertikalschnitt veranschaulicht.

Das am zweckmässigsten durch heisse Gase, welche durch Kanäle *G* dem Apparat zugeführt werden, und Luftbad *L* gleichmässig erhitzte Schmelzgefäss *A* enthält die aus Porzellan oder anderem passenden feuerfesten Material bestehende glockenförmige Polzelle *B*, ferner die um die Polzelle herum angeordneten positiven Kohlenelektroden *C* und ist oben durch einen Deckel *D* abgeschlossen.

Die Polzelle ist mit einem hohlen eisernen Körper *E* dicht verbunden, von welchem aus das Abflussrohr *a* über den Rand des Schmelzgefässes hinweg zum Sammelgefäss *S* führt. Da die Alkalimetalle spezifisch leichter als die geschmolzenen Chloride sind, so wird das in der Polzelle sich ansammelnde flüssige Alkalimetall durch die Schmelze nach oben gedrückt, und fliesst entsprechend dem Masse seiner Entstehung durch das Rohr ab, um ausserhalb des Zersetzungsapparates gesammelt werden zu können.

Beispielsweise kann die Aufsammlung, wie auf der Zeichnung angegeben, in einem mit Petroleum gefüllten Gefäss geschehen, wobei die Glocke *M* mittels Rohrleitung *c* zweckmässig mit einem indifferenten Gase (Wasserstoff oder Stickstoff) gefüllt gehalten wird.

Das entwickelte Chlor findet seinen Abzug bei *d*, während die Nachfüllung des Salzes durch Oeffnung *e* geschieht.

Patentanspruch.

Ein Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Alkalimetallen aus geschmolzenen Chloriden, gekennzeichnet durch die Anwendung glockenförmiger, aus Porzellan, Chamotte oder anderem feuerfesten, die Elektrizität nichtleitenden Material gefertigter Polzellen, von deren unterem Rande eine Wand *w* ausgeht, welche die Polzellenwand *p* in einem gewissen Abstände umgibt und bis über das Niveau der Schmelze reicht, so dass letztere nicht an die äussere Fläche der Polzellenwand treten kann.

Hierbei ist auch das Verfahren Grabaus zu erwähnen, welches unter allgemeinen Schmelzprozessen erwähnt wurde, D.R.P. Nr. 44511.

D.R.P. Nr. 46334. Klasse 40.

Dr. F. Hornung in Berlin und F. W. Kasemeyer in Bremen.

Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Alkalimetallen und Magnesium.

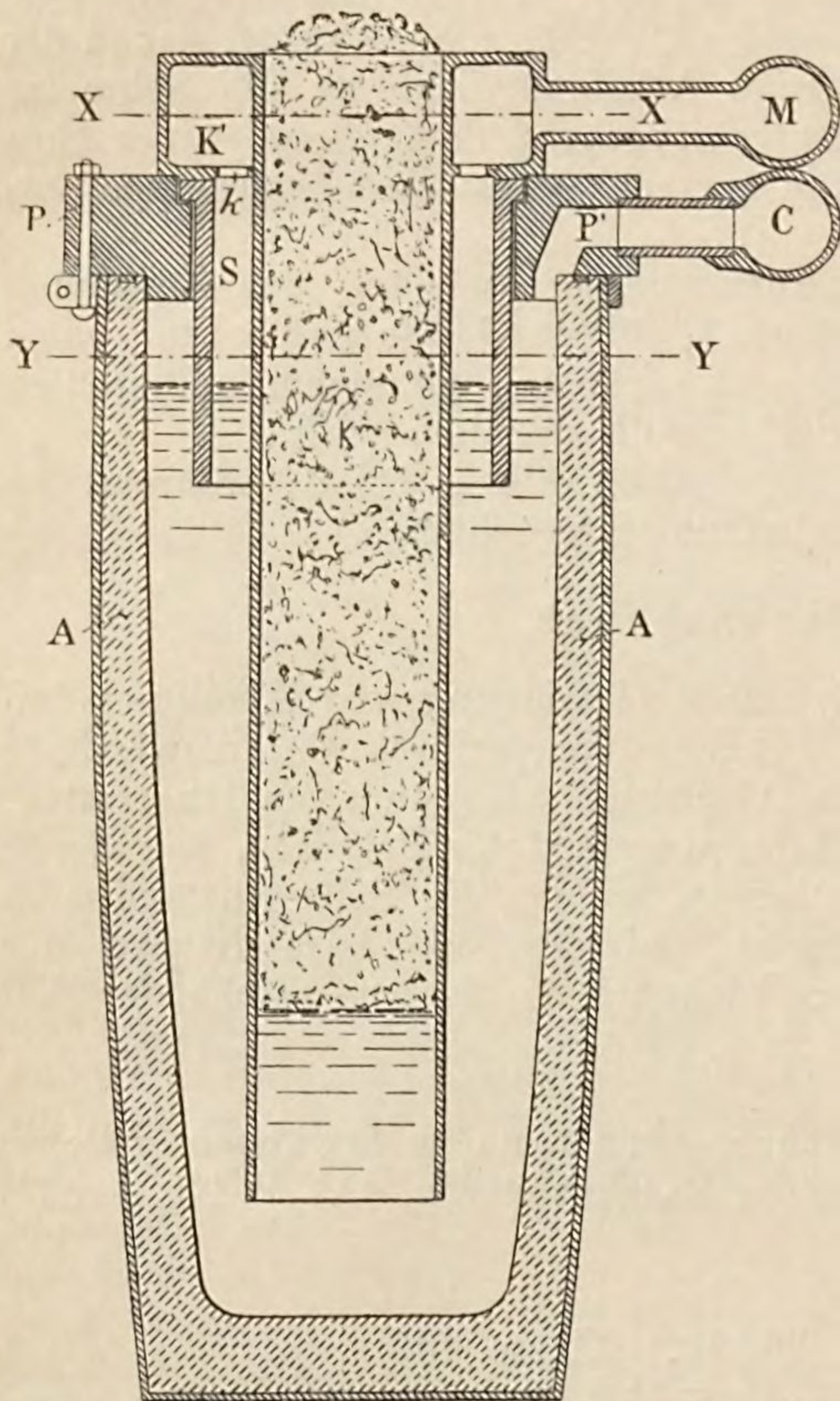
Patentiert vom 29. Januar 1888 ab.

Die vorliegende Neuerung am Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Alkalimetallen, wie Kalium und Natrium, sowie von Magnesium aus ihren Chloriden bezweckt, denselben so einzurichten, dass derselbe kontinuierliche Arbeit, verbunden mit Maximalleistung, bei minimalem Stromaufwand gestattet. Hierzu besteht die Neuerung darin, in die gleichzeitig auch als Schmelztiegel funktionierende, ge-

fässartige Anode eine Kathode einzuhängen, welche einen unten und oben offenen, röhrenartigen Hohlkörper bildet. Der zwischen beiden Elektroden bestehende Zwischenraum wird am oberen Ende des Apparates dicht geschlossen gehalten, und wird das zu zersetzende Chlorid in die Anode durch die hohle Kathode eingefüllt und nach Massgabe der Zersetzung beständig so nachgefüllt, dass letztere während der ganzen Arbeitsdauer mit Chlorid ausgefüllt bleibt.

A ist die mit äusserem Eisenmantel versehene, aus Graphit hergestellte Anode, welche gleichzeitig auch den Schmelztiegel bildet. In

Fig. 34.



dieselbe ist unter geeigneter Verfestigung am Rande ein Ringdeckel *P* aus Porzellan dicht eingesetzt mit einem Kanal *P'*, an welchen sich eine Ableitung *C* anschliesst. In diesen Ringdeckel wird eine Porzellanhülse *S* eingehängt, welche so lang ist, dass sie immer genügend tief in die Schmelze eintaucht. Durch diese Hülse wird sodann die aus Eisen oder anderem passenden Metall hergestellte hohle Kathode in die Anode eingesenkt. Die Kathode ist nur so weit, dass zwischen ihr und der Hülse ein Zwischenraum verbleibt. Um das obere Ende der Kathode ist eine Kammer *K'* gebildet, welche sich mit ihrer Unterseite auf den Ringdeckel *P* und die Hülse *S* dicht aufsetzt. Diese Kammer ist auf der Oberseite geschlossen, auf der Unterseite dagegen mit zahlreichen Perforationen *k* versehen, durch welche sie mit dem Raum zwischen Hülse und Kathode frei kommuniziert. Ferner zweigt sich seitlich von der Kammer ein Ableitungsstutzen *M* ab.

Die Kathode ist an beiden Enden offen und findet durch ihre obere Oeffnung unter Vermittelung von geeigneten mechanischen Hilfsmitteln die Einfüllung und kontinuierliche Nachfüllung des zu zersetzenden Chlorids statt, so zwar, dass die Kathode beständig voll gefüllt gehalten bleibt und durch diese Füllung der dichte Abschluss des Apparates an dieser Stelle bewirkt wird. Die Länge der Kathode und bezw. der Anode ist so zu bemessen, dass das Gewicht der in ersterer enthaltenen Chloridsäule genügt, um die Schmelze in der Anode auf einem solchen Niveau zu halten, dass jede Kommuni-

kation zwischen den beiden von der Hülse gebildeten Räumen aufgehoben bleibt.

Das während der Zersetzung der Schmelze an der Anode sich ausscheidende Chlorgas und die an der Kathode sich ausscheidenden Metaldämpfe werden durch die Hülse von einander getrennt gehalten und zwingt diese ersteres, den Weg nach der Ableitung *C* und letztere den Weg nach der Ableitung *M* zu nehmen.

Im Masse der Zersetzung sinkt aus der Kathode frisches Chlorid nach und wird dieses durch die Nachfüllung von oben kontinuierlich ersetzt.

Patentanspruch.

Die elektrolytische Gewinnung von Alkalimetallen und Magnesium vermittelt einer Zersetzungszone, welche aus einem die Anode bildenden Kohlentiegel und einer hohl gestalteten Kathode zusammengesetzt ist, durch welche letztere die Nachfüllung geschieht, um die Schmelze beständig auf derselben Höhe zu erhalten.

D.R.P. 50370. Klasse 40.

Alexander Feldmann in Linden vor Hannover.

Verfahren zur Gewinnung von Metallen der Erden und alkalischen Erden.

Patentiert vom 29. Juni 1888 ab.

Vorliegende Erfindung betrifft die Darstellung der Metalle der Erden und alkalischen Erden aus den Haloidsalzen derselben oder den Verbindungen dieser mit Haloidalkalisalzen durch den elektrischen Strom unter Vermittelung gewisser Oxyde, wobei die Radikale der als vermittelnde Substanz benutzten Oxyde allemal elektropositiver sein müssen als die Metalle, um deren Gewinnung es sich handelt.

Soll das Metall aus den Haloidsalzen der Erden oder alkalischen Erden oder den Verbindungen dieser mit Haloidalkalisalzen abgeschieden werden, so wird ein Oxyd eines Erd- oder Erdalkalimetalles zugesetzt, dessen Radikal die besagte Eigenschaft besitzt, es wird die Masse geschmolzen und der Wirkung des Stromes ausgesetzt. Auf diese Weise lässt sich z. B. Magnesium gewinnen aus Chlormagnesium-Chlorkalium unter Anwendung von Calciumoxyd und Aluminium aus Chloraluminium-Chlornatrium durch Vermittelung von Calciumoxyd.

Patentanspruch.

Bei der Herstellung von Aluminium, Magnesium, Calcium oder Strontium aus dem Haloidsalze des zu gewinnenden Metalles durch den elektrischen Strom der Zusatz von Magnesia, Kalkerde, Strontian oder Baryt, und zwar der Zusatz von einem solchen dieser Oxyde, dessen Metall elektropositiver ist als das zu gewinnende Metall.

Man vergleiche ferner das Verfahren von Gérard-Lescuyer unter allgemeinen Schmelzprozessen, D.R.P. Nr. 48040, und unter Gewinnung von Aluminium das Patent Nr. 46753 von Nahrssen und Pfleger.

Oesterreichische Patente.

P. Seidler. Verfahren und Apparate zur kontinuierlichen Darstellung von Leichtmetallen mittels Elektrolyse aus den betreffenden flüssigen Halogenverbindungen. 3. März 1887.

Englische Patente.

Nr. 16651. Gerhard und J. Smith. Abscheidung von Magnesium und dessen Legierungen. 19. Dez. 1884.

Nr. 7510. J. Omholt und Chem. Fabrik Gössnitz, Böttiger und Seidler. Neuerungen in der kontinuierlichen Darstellung leichter Metalle mittels der Elektrolyse und an den hierzu erforderlichen Apparaten. 19. Juni 1885.

Amerikanische Patente.

Nr. 269357. J. Rogers. Ausscheidung von Metallen durch Elektrolyse. 8. April 1884.

Französische Patente.

Nr. 179680. Bernard. Neuerungen in der Gewinnung von Magnesium durch Elektrolyse und Lösungen für diesen Prozess. 17. November 1887.

Belgische Patente.

Nr. 75257. R. de Montgelas. Darstellung von Magnesium durch Elektrolyse und von Lösungen zu diesem Zweck. 17. Nov. 1886.

Spanische Patente.

Nr. 8560. A. Fielmann. Verbessertes Verfahren zur Gewinnung der Metalle aus Erden und alkalischen Erden mittels der Elektrolyse. 28. Sept. 1888.

Gewinnung von Aluminium und Aluminiumlegierungen.

a) Gewinnung auf nassem Wege. Das Verfahren von Fielmann wurde bereits unter Allgemeines über Metallgewinnung auf nassem Wege unter D.R.P. Nr. 50370 erwähnt.

D.R.P. Nr. 11577. Klasse 40.

James Webster in Edgbaston (Grossbritannien).

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumbronze.

Patentiert vom 2. April 1880 ab.

Der Zweck dieser Erfindung ist eine billigere und bessere Aluminiumbronze, wie die bisher gewonnene herzustellen und die Verbindung der dazu verwendeten Metalle mit grösserer Sicherheit und mit besserem Erfolge als bisher herbeizuführen.

Ich verwende dazu die nötige Quantität Kupfer in Form von Blech, welches ich durch Säuren, Alkalien oder andere passende und wirksame Mittel reinige. Wenn dasselbe auf diese Art gereinigt ist, so überziehe ich es mit Hilfe einer elektrischen Batterie, oder auf andere Weise, mit einer Aluminiumdecke von 1 bis 10 Proz. des Kupfergewichtes, je nach der gewünschten Qualität und Härte der Bronze. Das mit Aluminium überzogene Kupfer wird dann in einem Tiegel oder in einem passenden Ofen geschmolzen, indem 1 Proz. (mehr oder weniger wie es nötig wird) der weiterhin beschriebenen Legierung Nr. 2 hinzugefügt ist. Dieses so geschmolzene Metall wird, nachdem es innig gemischt, in Barren oder in die sonstigen gewünschten Formen gegossen und ist meine verbesserte Aluminium-bronze, die ich mit Legierung Nr. 1 bezeichnen will.

Wenn diese verbesserte Bronze 1 Proz. der Legierung Nr. 2 enthält, so ist dieselbe sowohl für alle Arten von Schiffsbekleidung, wie auch für gewöhnliche Gussstücke, bei denen Haltbarkeit und Zähigkeit nötig ist, verwendbar. Die Legierung kann in ihren bezüglichen Bestandteilen für verschiedene Zwecke geändert werden, wenn eine noch grössere Haltbarkeit und Zähigkeit wünschenswert erscheint, indem zu derselben ein Zusatz von 2—6 Proz. der Legierung Nr. 2 genommen wird.

Granuliertes Kupfer oder Kupfer in einer anderen derartigen Form, oder eine Mischung von Kupfer und Zink kann statt Kupferblech angewendet und mit der Aluminiumdecke überzogen werden.

Statt das Kupfer mit Aluminium zu überziehen, kann auch Kupfer allein geschmolzen und dann die Legierung Nr. 2 in dem Verhältnis, wie für die verschiedenen Qualitäten Bronze nötig ist, sowie mit dem besonderen Teil Aluminium, der zum Ueberziehen des Kupfers nötig ist, vermischt werden; ich ziehe indessen erstere Methode der weit innigeren Verbindung wegen vor.

Die erwähnte Legierung Nr. 2 besteht aus:

20	Gewichtsteilen	Nickel,
20	"	Kupfer,
53	"	Zinn,
7	"	Aluminium.

Ich schmelze diese Metalle in einem Tiegel oder passenden Ofen und vermische sie sorgfältig, indem erst die 20 Teile Nickel mit 2 Teilen des Kupfers legiert werden, damit der Schmelzprozess leichter und schneller vor sich gehe. Die Oberfläche der Metalle muss während des Schmelzprozesses sorgfältig mit Holzkohlenstaub oder anderen verkohlten Stoffen, die frei von Schwefel sind, zugedeckt bleiben. Wenn die Metalle geschmolzen sind, so füge ich zu den deckenden Holzkohlen ein gleiches oder annäherndes Gewichtsquantum einer Mischung von Chlornatrium und Thonerde, um das geschmolzene Material gut zu bedecken. Dieser metallischen Mischung werden die übrigen 18 Teile Kupfer nach und nach beigegeben, indem die Metalle gut durcheinander gerührt werden, bis sie vollständig verbunden sind. Da Eisen der Legierung schadet, darf die zum Rühren benutzte Stange nicht von Eisen, sondern sie muss von Holz, gebranntem Thon oder dergleichen sein. Der besagten Mischung von Nickel und Kupfer füge ich nun nach und nach die 53 Teile Zinn hinzu, indem die Masse

gut durcheinander gerührt wird, bis das Ganze vollständig gemischt und verbunden ist. Dass dieses der Fall ist, kann man dadurch feststellen, dass man eine kleine Barre von der Mischung derselben giesst und dieselbe, wenn erkaltet, durchbricht. Der Bruch des Metalles wird deutlich zeigen, ob letzteres gut gemischt ist oder nicht. Wenn der Bruch feinkörnig ist, so ist der Prozess beendet und die zerbrochene Barre kann wieder in den Tiegel oder Ofen geworfen und mit dem übrigen Metall eingeschmolzen werden. Sollte jedoch die zerbrochene Probe zeigen, dass die Metalle noch nicht genügend gemischt sind, so muss der Prozess fortgesetzt werden, bis die Verbindung vollkommen und befriedigend hergestellt ist. Wenn dieses erzielt ist, kann man die Temperatur der Legierung ermässigen und die 7 Teile Aluminium nach und nach zusetzen, jedoch muss dies mit Vorsicht geschehen, dass nicht zu viel Aluminium auf einmal zugesetzt wird, und dass das Ganze beständig mit einem hölzernen oder thönernen Stabe umgerührt wird. Wenn angenommen werden kann, dass das Ganze vollständig vermischt ist, nehme ich eine Probe und verfare wie vorher beschrieben. Ich steigere dann die Temperatur des geschmolzenen Metalles, bis dasselbe ganz dünnflüssig wird, und giesse es nunmehr, wie bei dem gewöhnlichen Prozess der Messinggiesserei, in Barren oder andere gewünschte Formen aus.

Ich kann auch die genannte Legierung Nr. 2 wie folgt herstellen:

Ich schmelze und mische das Nickel und Kupfer, wie bereits beschrieben, und setze dann 5 Teile Zinn zu, indem ich die drei Metalle gut durcheinander rühre und mische. Dann giesse ich die Legierung in Barren oder andere Formen; diese Legierung nenne ich Nr. 2 a.

Alsdann schmelze ich die 7 Teile Aluminium am besten in einem Tiegel, indem ich das Metall sorgfältig mit einer Mischung von Holzkohle, Chlornatrium und Thonerde bedecke. Wenn das Metall geschmolzen ist, so setze ich ganz allmählich die übrigen 48 Teile Zinn zu, indem ich die Mischung, am besten mit einem hölzernen Stabe, gut umrühre, bis die beiden Metalle ganz verbunden sind; dann kann die Legierung wie vorher beschrieben ausgegossen werden. Diese Legierung nenne ich Nr. 2 b.

Es ist ersichtlich, dass, wenn die beiden Legierungen Nr. 2 a und 2 b zusammengemischt werden, sich dieselben Bestandteile der verschiedenen Metalle, welche Nr. 2 bilden, ergeben. Die beiden Legierungen können zur Herstellung meiner verbesserten Bronze verwendet werden, indem man die nötigen bezüglichen Teile von jeder Legierung dem überzogenen Kupfer beimischt.

Die Herstellung der Legierung Nr. 2 in zwei verschiedenen Legierungen wird dem beschriebenen Schmelzen des Aluminiums mit Nickel, Kupfer und Zinn vorzuziehen sein.

Ich ziehe in diesem Fall vor, dem überzogenen und geschmolzenen Kupfer den richtigen Teil der Legierung Nr. 2 a beizugeben, beides vollkommen zu mischen und zu verbinden und dann den nötigen Anteil der Legierung Nr. 2 b zuzusetzen und so durch das doppelte Mischen die Legierung Nr. 1 oder meine verbesserte Bronze herzustellen.

Die verschiedenen Mengenverhältnisse der dabei verwendeten Metalle lassen einige Aenderungen zu, ohne von den Haupteigenschaften der Erfindung abzuweichen.

Patentansprüche.

1. Eine Bronzelegierung, bestehend aus Kupfer und Aluminium, im Verhältnis von bezw. 90 : 10 bis 99 : 1 gemischt, je nach dem Zweck mit 1 bis 6 Proz. einer Legierung von 20 Nickel, 20 Kupfer, 53 Zinn, 7 Aluminium.
2. Das galvanische Niederschlagen des Aluminiums auf dem Kupfer, das aus Körnern oder Blechabfällen besteht, vor dem Schmelzen, um eine innige Verbindung der Metalle beim Schmelzprozess herbeizuführen.
3. Die Reihenfolge der metallurgischen Operationen, durch welche die Hilfslegierungen und aus diesen die beabsichtigte Legierung hergestellt werden.

D.R.P. Nr. 28760. Klasse 40.

J o h a n n e s B r a u n i n B e r l i n .

Verfahren zur Darstellung von Aluminium auf elektrolytischem Wege.

Patentiert vom 8. Dezember 1883 ab.

Das Verfahren besteht darin, dass eine Alaunlösung, deren spezifisches Gewicht zwischen 1,03 und 1,07 variiert, bei gewöhnlicher Temperatur durch einen elektrischen Strom unter Anwendung einer unlöslichen Anode zerlegt wird, während man die im Verlaufe der Operation entstehende freie Schwefelsäure durch allmählichen Zusatz eines Alkali neutralisiert, nachdem zur Vermeidung des Ausfallens der Thonerde eine nichtflüchtige organische Säure (z. B. Weinsäure) in die Lösung gebracht ist.

Die Stromstärke ist so zu bemessen, dass zur Zerlegung in einem Bade von 1 bis 20 l Inhalt zwei etwa 20 cm hohe Bunsensche Elemente verwendet werden, während bei grösseren Bädern die Stromstärke entsprechend zu vergrössern ist.

Patentanspruch.

Aluminium aus Lösungen der Doppelsalze, welche das Aluminiumsulfat mit den Sulfaten der Alkalien bildet, in metallischem und kompaktem Zustande elektrolytisch darzustellen.

D.R.P. Nr. 40626. Klasse 40.

D r . A r w e d W a l t e r i n T a r n o w i t z (O b e r s c h l e s i e n) .

Verfahren zur Gewinnung von Aluminium auf dem Wege der kaltflüssigen Elektrolyse.

Patentiert vom 10. Juli 1886 ab.

Das im Nachfolgenden beschriebene Verfahren, durch die Einwirkung des galvanischen Stromes einer Dynamomaschine metallisches

Aluminium in Pulverform oder im dendritisch-krystallinen Zustande oder als kohärente glänzende Schicht auf der Kathode abzuscheiden, bezieht sich als Neuerung auf die besondere Zusammensetzung des kaltflüssigen Elektrolyten und auf eine zur überhaupt erfolgreichen Elektrolyse nötige vorbereitende Behandlung natürlicher thonerdehaltiger Mineralien oder fabrikmässig hergestellter Thonerde bzw. Thonerdeverbindungen.

I. Sogenanntes reines Thonerdehydrat des Handels, wenn ihm (aus Kaliumalaun etc.) kleine Mengen von Kaliumverbindungen anhaften, wird in chlorfreier Salpetersäure unter schwachem Ueberschuss der letzteren gelöst, mit Weinsäure versetzt, einige Zeit der Klärung überlassen, vom abgesetzten Kaliumbitartrat durch Filtrieren oder Abhebern getrennt und dann der Elektrolyse unterworfen. Zugleich werden dem Elektrolyten theils am Anfang, theils in der Folge organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Oxalsäure oder besser primäre Alkohole zugesetzt, welche unter dem Einfluss des elektrolytischen Sauerstoffes (von der Anode her) sich anfänglich zu Aldehyden bzw. Ketonen, schliesslich zu Säuren oxydieren lassen, also in erster Linie Methyl-, Aethylalkohol oder verwandte primäre Alkohole.

Albuminate, deren Oxydation Essigsäurealdehyd erzeugt, auch Zuckerarten können gleichfalls als Zusätze verwendet werden.

II. Fabrikmässig hergestellte sogenannte reine Thonerde, welche noch kleine Mengen von Natriumverbindungen enthält, wird in vorbereitender Weise wie folgt behandelt: Dieselbe wird gleichfalls in chlorfreier Salpetersäure gelöst und die Lösung zur Entfernung des Natriums in grossen, mit platinirtem Kupferblech ausgekleideten hölzernen Kästen, in deren Mitte eine aus Thon oder (besser) Xyloidin-papier hergestellte, gleichfalls mit der vorerwähnten, jedoch mit Oelsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure versetzten Lösung gefüllte poröse Zelle angebracht ist, der Einwirkung des positiven galvanischen Stromes in der Richtung von dem die Wandungen der Kästen bekleidenden Kupferblech nach dem Innern der Zelle so lange unterworfen, bis die Hauptmasse der Flüssigkeit ausserhalb der Zelle genügend frei von Natrium geworden ist. Hierauf wird die salpetersaure Thonerdelösung in anders eingerichteten Bädern — siehe V. — nebst den in I. schon angegebenen Zusätzen auf Abscheidung von metallischem Aluminium behandelt.

III. Das durch seine Herstellung gewöhnlich kaliumhaltige Aluminiumsulfat des Handels wird in konzentrierter wässriger Lösung zur völligen Beseitigung der Schwefelsäure mittels Barium- oder Bleinitrats in gelöstes Aluminiumnitrat umgesetzt und von den der elektrolytischen Gewinnung des Aluminiums in wässriger Lösung hinderlichen Nitraten von Kalium bzw. Natrium (aus unreinem Bariumnitrat) nach dem obigen vorbereitenden Verfahren I. bzw. II. befreit.

IV. Völlig alkali- und schwefelsäurefreie Thonerdemineralien, wie gewisse Sorten des Beauxit, Diaspor, Hydrargillit etc., werden in Sal-

petersäure gelöst und die eingeschlossenen Mengen von Kalk und Magnesia mittels Oxalsäure oder Ammoniumoxalats entfernt. Hierbei fällt zugleich eventuell die Phosphorsäure jener Minerale. Das Eisen derselben wird bei der nachherigen elektrolytischen Behandlung zuerst ausgeschieden.

V. Die auf die vorbeschriebene Weise hergestellten wässerigen Lösungen der Thonerde in Salpetersäure, nach Möglichkeit (bis auf spektroskopisch immer noch nachweisbare, jedoch unschädliche Spuren) von fixen Alkalien, Schwefelsäure (und Salzsäure) befreit, werden in grossen, hinter einander geschalteten Bädern nach Art der Reinmetallgewinnung der Einwirkung eines starken Maschinenstromes unter Anwendung platinierter Kupferbleche als Anoden und Kathoden unterworfen. Das bei geringerer Stromdichtigkeit, etwa 0,02 bis 0,05 Ampère pro Quadratcentimeter Kathodenfläche, in Gestalt eines im feuchten Zustande tiefschwarzen Niederschlages ziemlich fest an der Kathode abgeschiedene pulverförmige Aluminium wird mit dem Kupferblech aus der Flüssigkeit gehoben, von geringen Mengen immer oberflächlich anhaftender Thonerde durch gelindes Abspülen befreit, sodann durch gepressten Wasserstrahl vom Kupferblech abgelöst, mit reinem kalten, namentlich kochsalzfreiem Wasser abgewaschen und bei gelinder Wärme in freier Luft getrocknet. Im trockenen Zustande stellt das so gewonnene Aluminium ein dunkelgraues Pulver dar, das sich mit grösster Leichtigkeit in verdünnter kalter Schwefelsäure oder Salzsäure, sehr langsam in kalter, rascher in heisser Salpetersäure auflöst. Dieses Aluminiumpulver kann in bekannter Weise unter Kochsalz oder Kryolith zu kompakten Massen verschmolzen werden.

Bei gehöriger Vorsicht in der Handhabung des beschriebenen Verfahrens gelingt es, auf den Kathoden (aus Kupfer bzw. Aluminiumblech) bei einer Stromdichte von 0,1 Ampère pro Quadratcentimeter eine fest haftende Schicht von metallischem Aluminium niederzuschlagen.

VI. Die Erneuerung des Thonerdegehaltes der Bäderflüssigkeit erfolgt durch Eintragung konzentrierter Lösung von Aluminiumnitrat, wie es die Operationen in II., III., IV. in reiner, tauglicher Form geliefert haben. Man beutet auf diese Weise die organischen Reduktionsmittel aus, welche sich der Strom zum Teil selbst bereitet.

Patentansprüche.

Zur Gewinnung von Aluminium auf dem Wege der kaltflüssigen Elektrolyse:

1. Die Verwendung einer reinen salpetersauren Thonerdelösung unter Ausschluss sowohl der Schwefelsäure- und Salzsäureverbindungen der Thonerde, als auch irgendwelcher Verbindungen der festen Alkalien und Erden;
2. die Vermischung der zu elektrolysierenden wässerigen Lösung von Aluminiumnitrat mit Fettsäuren, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Albuminaten, Zuckerarten.

D.R.P. Nr. 45020. Klasse 40.

Charles Anthony Burghardt in Manchester (Grafsch. Lancaster, England.)

Elektrolytische Gewinnung von Aluminium.

Patentiert vom 6. April 1888 ab.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung von Aluminium, welches wesentlich billiger als die bisherigen Methoden sein soll.

Ich präpariere zunächst ein Aluminat von Natrium oder Kalium, welches ich in Wasser auflöse, und führe dieser Lösung nach und nach unter stetem Umrühren gasförmige Cyanwasserstoffsäure zu. Das Aluminium wird hierdurch zunächst ausgeschieden, löst sich sodann aber wieder auf. Die vorerwähnte Operation muss mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden, namentlich wenn dieselbe sich ihrem Ende nähert, und ist der letztere Zeitpunkt eingetreten, sobald die Lösung anfängt, ihre Klarheit zu verlieren. Beim Eintritt einer leichten Färbung ist die Behandlung mit Cyanwasserstoffsäure unverzüglich abbrechen.

Um durch Beispiel ein besseres Verständnis des ganzen Verfahrens zu ermöglichen, gebe ich im nachstehenden zunächst die Bereitungsweise eines Bades an, welches auf 4,5 l Flüssigkeit 201,6 g metallischen Aluminiums enthält.

Man löst 2500 g Aluminiumsulfat mit einem Metallgehalt von 9,2 Proz. in Wasser auf und bewirkt durch Zusatz eines Ueberschusses von Ammoniaklösung das Ausscheiden des Aluminiumoxydhydrats. Nachdem das Präzipitat sich gesetzt hat, giesst man die klare Flüssigkeit ab, wäscht dasselbe und wiederholt dieses Waschen so lange, bis das Ammoniumsulfat, welches sich bei dem Zusammenbringen von Aluminiumsulfat und Ammoniaklösung gebildet hat, entfernt ist.

Hierauf löst man 1120 g guter kaustischer Soda von ca. 70 Proz. Natrongehalt oder, wenn Kaliumaluminat gewünscht ist, eine entsprechende Quantität kaustischer Potasche in ca. 1 l Wasser auf. Ich habe gefunden, dass 31 Teile Natron (Na_2O) 47,1 Teilen Kali (K_2O) entsprechen. Ich gebe indes der grösseren Billigkeit wegen der kaustischen Soda den Vorzug.

Das wie oben erhaltene gewaschene Aluminiumoxydhydrat wird nun in einem geeigneten Gefäss mit ca. 1 l Wasser versetzt und hierauf allmählich und unter stetem Umrühren die kalte Lösung kaustischer Soda zugefügt, wobei man sorgfältig darauf achtet, ob das Aluminiumoxyd nahezu, jedoch noch nicht ganz, aufgelöst ist, indem es besser ist, eine kleine Quantität unaufgelöst zu lassen, als einen Ueberschuss an der kaustischen Sodalösung zu haben, was unzulässig ist. Das so erzeugte Natrium- bzw. Kaliumaluminat wird mit der Cyanwasserstoffsäure in der eingangs beschriebenen Weise behandelt, und das Resultat ist eine Aluminiumcyanidlösung, welche das Bad zur Gewinnung des Aluminiums bildet.

Zur Ausscheidung des metallischen Aluminiums aus dem so erzeugten Bade benutzte ich die Elektrizität. Ich erhitze die Lösung

bis zu einer Temperatur von etwa 175° F. Wünscht man das Metall als einen Niederschlag auf einem anderen Metall oder Gegenstand zu erhalten, wie beim galvanoplastischen Verfahren, so hänge ich den zu überziehenden Gegenstand in der gebräuchlichen Weise in ein Bad der Lösung und bringe entweder eine Aluminium- oder eine Platinanode in Anwendung. Der erforderliche elektrische Strom wird von einer Dynamomaschine oder einer genügend starken galvanischen Batterie erzeugt. Wünscht man dagegen das metallische Aluminium auszuscheiden, so wende ich statt des vorerwähnten Gegenstandes als Kathode Kupfer, Kohle oder eine andere geeignete Substanz in Verbindung mit einer Platin- oder Aluminiumanode an.

Patentanspruch.

Die elektrolytische Gewinnung von Aluminium in der Weise, dass zunächst aus Aluminiumoxydhydrat durch Behandlung mit einer Lösung kaustischer Soda oder kaustischer Potasche ein Natrium- bzw. Kaliumaluminat erzeugt und dann in eine Lösung dieses Aluminats unter stetem Umrühren und nach und nach gasförmige Cyanwasserstoffsäure eingeführt wird, wodurch sich eine Aluminiumcyanidlösung bildet, aus welcher das metallische Aluminium elektrisch gefällt werden kann.

D.R.P. Nr. 46753. Klasse 40.

G. Nahnsen & J. Pfleger in Hannover.

Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium, Aluminiumlegierungen und Magnesium aus wässrigen Lösungen.

Patentiert vom 2. August 1888 ab.

Die technische Darstellung von Aluminium und Magnesium, abgesehen von pyrochemischen Darstellungsmethoden, ist bislang nur durch Elektrolyse der schmelzenden wasserfreien Salze gelungen. Dagegen sind alle Versuche, diese Metalle aus wässrigen Lösungen ihrer Salze zu gewinnen, daran gescheitert, dass Metall in kaum höchstens nachweisbaren Spuren, in der Hauptsache dagegen Metalloxydhydrat erhalten wurde. Die mannigfachsten Erklärungen und Hypothesen, die man hierfür aufgestellt hat, liessen es überhaupt für unmöglich erscheinen, die Metalle jemals aus ihren wässrigen Lösungen zu erhalten. Indem wir den wahren Grund für die angegebenen Erscheinungen fanden, wurde es uns leicht, die Bildung von Metalloxydhydrat zu vermeiden. Es ist bekannt, dass Aluminium, zu dünnen Blättchen ausgeschlagen, das Wasser bei 70 bis 80° C. zersetzt unter Bildung von Wasserstoff und Abscheidung von Oxydhydrat; bei der elektrolytischen Zerlegung der Aluminiumsalze tritt aber das Aluminium in statu nascendi auf und wird sonach leichter auf das Wasser einwirken können. Die teils durch Reaktionswärme, teils durch künstliche Wärmezufuhr zwecks erhöhter Leitungsfähigkeit des Elektrolyten erzielte höhere Temperatur musste daher stets zur Bildung von Oxydhydrat Veranlassung geben.

Unsere Erfindung besteht darin, dass die Abscheidung von Aluminium, Aluminiumlegierungen und Magnesium in kohärenter Form und ohne Nebenzersetzung vor sich geht, wenn man im Gegensatz zu

dem bisher üblichen Verfahren den Elektrolyten abkühlt durch geeignete Abkühlmittel und der Erhöhung der Temperatur der wässrigen Lösung der Salze während der Elektrolyse ebenso vorbeugt. So haben wir durch Versuche festgestellt, dass bei einer Temperatur der Salzlösungen von $+40^{\circ}\text{C}$. die Ausscheidung der Metalle in beträchtlicher Masse als Oxydhydrate stattfindet. Dagegen wurde z. B. bei einer Temperatur von $+4^{\circ}\text{C}$. sämtliches Metall als solches gewonnen. Im letzteren Falle wurde ausserdem die bei gesteigerter Temperatur stets auftretende sekundäre Wasserstoffentwicklung vollständig vermieden. Primäre Wasserstoffentwicklung ist durch geeignete Abmessung der Stromdichte zu verhindern.

Die Abkühlung der Lösung ist in der mannigfachsten Weise zu erzielen. Zu dem Ende kann man entweder stark abgekühlte Luft in die zu elektrolysierende Lösung einleiten oder die nötige niedere Temperatur mittels Kühlschlangen, durch welche geeignete Salzlaugen von niederer Temperatur, z. B. Chlorcalciumlauge, zirkulieren, herbeiführen und erhalten. Zur sicheren Ausführung des Verfahrens sind daneben folgende Punkte als wichtig erkannt worden. Die Lösungen der in Rede stehenden Salze müssen stark und gleichmässig konzentriert sein. Man kann dies auf zwei Weisen erreichen. Entweder man wendet als positive Elektrode eine mit den Oxydhydraten der betreffenden Metalle getränkte Retortenkohle an; das Tränken der Kohle mit dem Oxydhydrat geschieht durch Einhängen derselben in die Salzlösung der Metalle und nachher in die Natronlauge, oder man lässt, da ausserdem eine stete Bewegung des Elektrolyten sehr vorteilhaft ist, den Elektrolyten durch eine Reihe von Kästen fliessen und schaltet zwischen diesen, in welchen die Elektrolyse vorgenommen wird, andere mit Rührwerk versehene Kästen ein, in welchen die Metall-oxydhydrate zugeführt und aufgerührt werden. Die Elektroden sind unlöslich zu wählen, und zwar als negative Elektroden Aluminiumbleche, als positive Elektroden Retortenkohle, eventuell in der oben beschriebenen Form.

Zur Gewinnung dieser Metalle in Form festhaftender Ueberzüge sind auch Induktionsströme sehr gut geeignet, da dieselben bei geringer Intensität hohe Spannung haben.

Patentanspruch.

Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium, Aluminiumlegierungen und Magnesium aus wässrigen Lösungen ihrer Salze, darin bestehend, dass man den Elektrolyten abkühlt und während der Elektrolyse einer Erhöhung der Temperatur der Salzlösung durch weitere Abkühlung vorbeugt.

Englische Patente.

Nr. 4087. H. M. A. Berthaut. Fabrikation von Aluminium und Magnesium. 9. Okt. 1870.

Nr. 6145. L. Toussin. Verfahren zur Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse. 6. Mai 1886.

Amerikanische Patente.

Nr. 400666. C. M. Hall. Elektrolyse von Rohsalzen des Aluminiums. 2. April 1889.

Französische Patente.

Nr. 180437. Maische. Verfahren zur Erzeugung von Aluminium und Magnesium durch Elektrolyse. 22. Dez. 1886.

Belgische Patente.

Nr. 90897. S. Wohle. Verfahren zur elektrolytischen Fällung von Aluminium. 14. Juni 1890.

Italienische Patente.

G. Garneri. Verfahren, das Aluminium mittels Salmiak und Elektrolyse aus Thonerde abzuscheiden. IV. Quartal 1886.

G. Garneri. Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse aus Chloraluminium. II. Quartal 1887.

b. Gewinnung auf feuerflüssigem Wege. Von den früher genannten Verfahren sollen die von Grätzel, D.R.P. Nr. 26962 (vergl. Gewinnung der Alkalimetalle) und die unter Allgemeines über elektrische Schmelzprozesse erwähnten Verfahren von Cowles (D.R.P. Nr. 35579 und Nr. 36602), die von Grabau (D.R.P. Nr. 41914 und Nr. 44511), endlich das von Gérard-Lescuyer (D.R.P. Nr. 48040) zur Aluminiumgewinnung dienen.

Der Cowlesprozess wird in den Fabriken der Gebrüder Cowles in Milton, bei Stoke in Trent im grossen zur Gewinnung von Aluminiumbronze und Ferroaluminium angewendet. Die Aluminiumöfen bestehen aus längeren Trögen aus feuerfesten Steinen. An beiden Seiten befinden sich gusseiserne Röhren, durch welche die Kohlenelektroden geführt sind (Centralbl. für Elektrotechnik 1888). Jede Kohle besteht aus einem Bündel von 7 bis 9 Kohlen, welche mit einem Kupfer- oder Eisenmantel umgeben sind, je nachdem Aluminiumbronze oder Ferroaluminium gewonnen werden soll. Die Stromzuführung geschieht von Kupferbarren mittels Laufkatzen und Kabel. Auf den Boden der Schmelzöfen kommt mit Kalk angemachtes Kohlenpulver. Sodann werden die Kohlenelektroden eingebracht. Darauf wird ein länglicher Rahmen eingeführt, in den die eigentliche Beschickung provisorisch gelangt. Der Raum zwischen Form und Wänden wird mit Kohlenpulver gefüllt und darauf der Rahmen herausgenommen. Zur Einleitung der Strombildung werden einige Kohlenbrocken aufgestreut, alles mit Kohlenpulver bestreut, und der Ofen mit eisernen Deckeln verschlossen. Die aus den Oeffnungen des Deckels strömenden Gase werden angezündet.

Die Stromstärke beträgt anfänglich 3000, nach dem Durchwärmen der Oefen 5000 Amp. Der Prozess ist in 1½ Stunde beendet.

D.R.P. Nr. 31089. Klasse 40.

L. Lossier in Genf (Schweiz).

Verfahren zur Gewinnung von Aluminium aus seinen natürlichen Silikaten mittels Elektrolyse.

Patentiert vom 19. März 1884 ab.

Das Verfahren fusst auf der galvanischen Zersetzung eines Aluminiumsalzes, dessen Säure mit dem Silicium eine leicht ausscheidbare

Verbindung bildet, was gestattet, die natürlichen Aluminiumsilikate direkt und sofort für den Unterhalt des Bades zu verwenden.

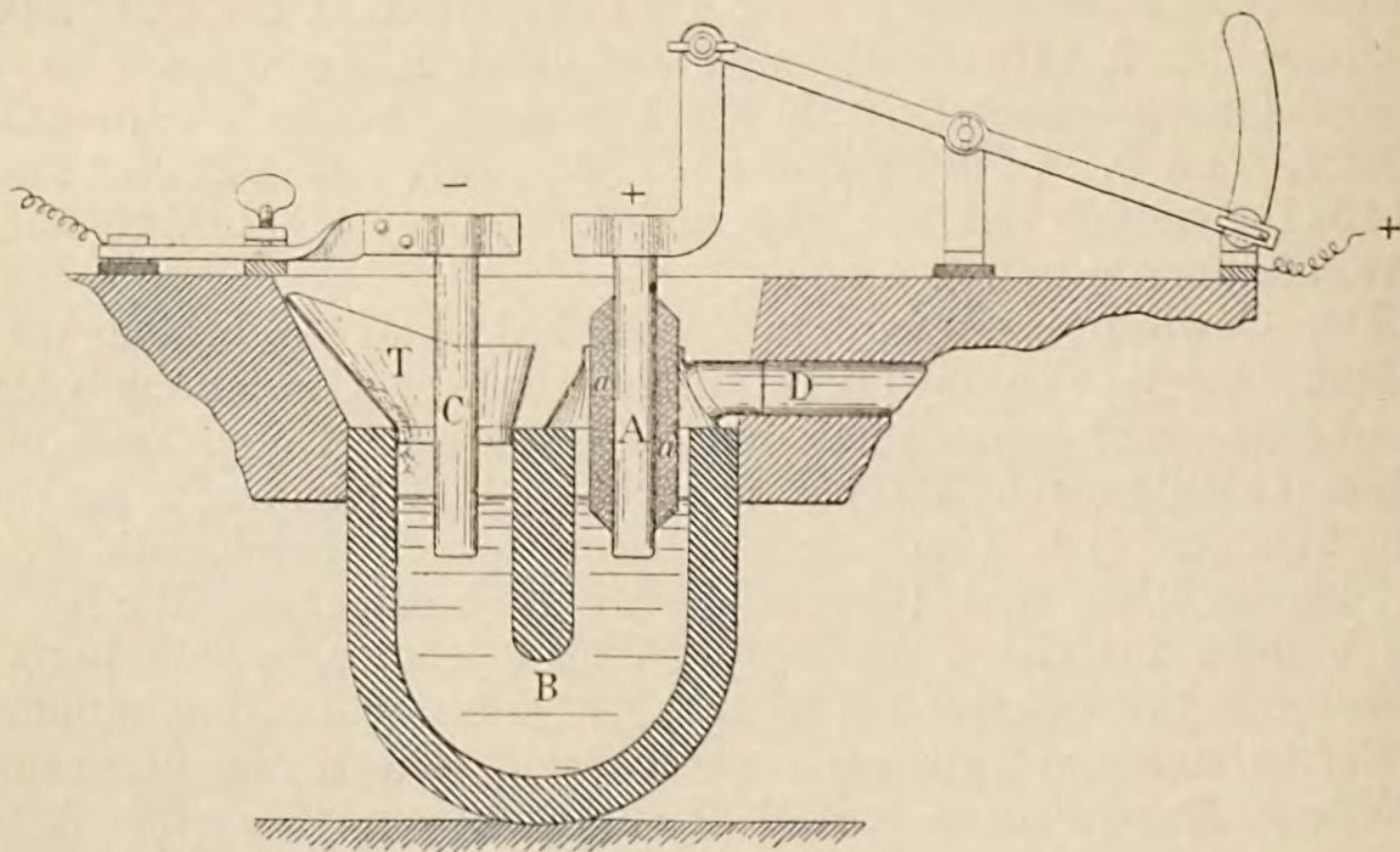
Das elektrolytische Bad ist aus reinem Fluoraluminium oder aus einem Gemisch von Fluoraluminium und Chloriden der Alkalien zusammengesetzt und wird in einem U-förmigen Tiegel *B* oder Ofen in Fluss gehalten.

Die Elektroden, welche aus Presskohle oder gewöhnlichem Koks geformt sind, werden, wie in der Zeichnung Fig. 35 angegeben, in die Zersetzungszellen des Tiegels eingelassen.

Die Anode *A* ist auf ihrer ganzen Länge mit Aluminiumsilikat *a* bedeckt, welches, in Teigform aufgelegt, gut ausgetrocknet worden ist.

Unter dem Einfluss des Stromes einer dynamoelektrischen Maschine wird das Fluoraluminium zersetzt; das Aluminium scheidet sich

Fig. 35.



in geschmolzenem Zustande an der Kathode *C* ab, und da es leichter als die das Bad bildende Flüssigkeit ist, bleibt es an der Oberfläche.

Das Fluor wird am positiven Pol frei und verbindet sich daselbst mit dem vorhandenen Aluminiumsilikat und der Kohle und bildet so einerseits Fluoraluminium, welches im Bade bleibt, und andererseits entweichen Siliciumfluorid und Kohlenoxyd durch den Kanal *D*.

Jene Verbindungen geschehen auf Kosten der Anode, welche deshalb von Zeit zu Zeit um ein der Abnutzung entsprechendes Stück herabgelassen werden muss, d. h. entsprechend der Intensität des Stromes.

Ein Teil des durch den Strom zersetzten Aluminiumfluorids wird auf diese Weise wieder hergestellt.

Da aber in bedeutender Menge Fluorsilicium gebildet wird, so muss das verloren gegangene Fluor durch einen entsprechenden Zusatz von Fluoraluminium ersetzt werden, welches man von Zeit zu Zeit durch den Trichter *T* in die negative Zelle des Tiegels schüttet.

Diese Einrichtung bildet demnach einen Apparat für kontinuierliche Fabrikation, indem sowohl das Aufschütten des Rohmaterials

als das Abgewinnen des gewonnenen Metalles ohne Unterbrechung geschehen kann.

Ein Bruchteil des Aluminiumsilikats, welches als Aluminiumerz dient, wird also direkt für den Unterhalt des elektrolytischen Bades verwendet; das übrige wird mittels des nachfolgenden Prozesses in Aluminiumfluorid umgesetzt.

Man schmilzt und erhitzt zur Hellrotglut ein Gemisch von Aluminiumsilikat und einer beliebigen Fluorverbindung (Kryolith, Flussspat oder andere) und man giesst die sehr flüssige und homogene Masse in Platten oder Klötzen, ähnlich wie die Schlacken der Hochöfen.

Die so erhaltene Masse ist ein Gemisch von Aluminiumfluorid und von kieselsaurem Aluminium und Natron oder Kalk. Dieselbe zerfällt von selbst beim Erkalten und kann mit Leichtigkeit in ein grobkörniges Pulver verwandelt werden.

Das so erhaltene Pulver wird dann zu gleichen Teilen mit Kochsalz gemischt und das Ganze wird bei Rotglühhitze geschmolzen.

Die flüssige Masse zerteilt sich in zwei Teile, wovon der leichtere Teil sehr leichtflüssig ist und sowohl das Salz als das Fluoraluminium enthält, währenddem der andere Teil, hauptsächlich aus Natriumaluminiumsilikat oder Calciumaluminiumsilikat bestehend, glasig bleibt und sich am Boden des Tiegels absetzt.

Man giesst beide Teile des Inhalts separat und behandelt den ersten mit Wasser, um das Salz vom unlöslichen Aluminiumfluorid zu trennen. Durch Verdampfung der Salzlösung wird das Salz wieder gewonnen, welches stets wieder verwendet werden kann.

Patentansprüche.

1. Die Verwendung eines aus geschmolzenem Fluoraluminium zusammengesetzten elektrolytischen Bades, wobei das Fluoraluminium rein oder mit Zusatz von alkalischen Chloriden verwendet werden kann.
2. Die Verwendung des Aluminiumsilikats zum Unterhalt des elektrolytischen Bades teils direkt, teils nach Umwandlung desselben in Fluoraluminium durch Zusammenschmelzen derselben mit Flussspat, Kryolith oder einer anderen Fluorverbindung.

D.R.P. Nr. 42022. Klasse 40.

Dr. Edward Caspar Kleiner-Fiertz in Zürich.

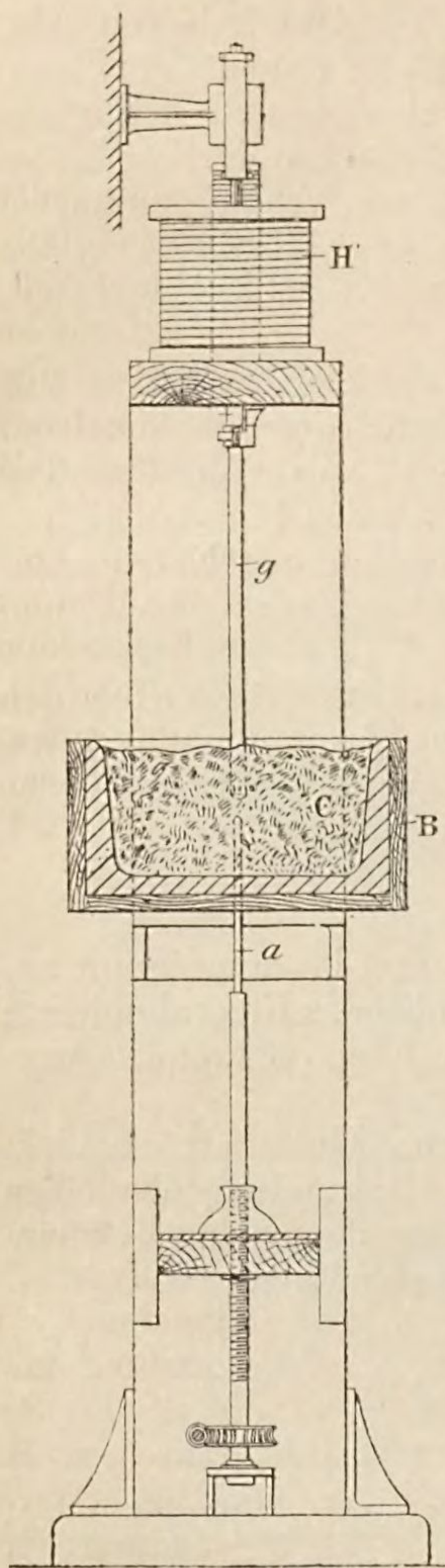
Verfahren und Apparat zur Herstellung von Aluminium oder anderen Leichtmetallen aus ihren Doppelfluorverbindungen und einem Alkali mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens.

Patentiert vom 3. September 1886 ab.

Diese Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Aluminium und anderen leichten Metallen aus Doppelfluoriden des bezüglichen Metalles und eines Alkali durch elektrischen Strom. Zur Herstellung speziell von Aluminium wird bei dem näher zu beschreibenden Verfahren eine Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium, und zwar entweder als der natürliche Kryolith oder als der hergestellte, im Handel vorkommende Stoff angewendet. Die Verbindung

der Masse mit Chloriden von Alkalien wird dabei ausdrücklich vermieden, da es nicht darauf ankommt, das Bad zu einem besseren elektrischen Leiter zu machen, vielmehr in dem Bade einen gewissen Widerstand aufrecht zu erhalten, der für den Erfolg des Verfahrens

Fig. 36.



wesentlich ist. Eine äussere Erhitzung des Gefässes, um die Masse in demselben flüssig zu erhalten, findet nicht statt. Die Zersetzung wird durch den zwischen den Elektroden entstehenden Lichtbogen bewirkt, der die Masse schmilzt; eine Trennung der Elektrode durch eine Scheidewand wird nicht vorgenommen, ebensowenig wie nach den chemischen Vorgängen Vorkehrungen zur Abführung des Fluors getroffen zu werden brauchen. In gleicher Weise wird die Anwendung von Aluminiumsilikat oder eines Silicium enthaltenden Stoffes als Flussmittel oder zur Bekleidung der Anode vermieden. Das nach dem Verfahren hergestellte Aluminium oder anderes Leichtmetall sammelt sich in metallischen Kügelchen um die negative Elektrode an dem Boden des Bades, wodurch vermieden wird, dass sich das freiwerdende Fluor mit dem Aluminium u. s. w. verbindet.

Die Behandlung der Doppelfluorverbindung geschieht in einem Behälter, der zweckmässig mit Bauxit oder Thon ausgefüttert ist und in welchen die Kohlenelektroden (die negative durch den Boden) derart einmünden, dass der Lichtbogen im Innern des Behälters entsteht. Die Elektroden sind durch Reguliervorrichtungen mit einer Dynamomaschine oder anderen Elektrizitätsquelle verbunden; eine bestimmte Intensität und Quantität des Stromes ist für den Erfolg des Verfahrens wesentlich. Die zur Darstellung des Aluminiums in Anwendung kommende Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium muss frei von Eisen, Schwefel und anderen bekannten, das Verfahren beeinträchtigenden Substanzen sein. Das getrocknete und calcinierte Material wird bis etwa auf Sandfeinheit gemahlen und in

dem Kasten um die Elektroden herum gepackt. Nach Einschaltung des Stromes erhitzt sich die Masse allmählich und schmilzt endlich um den Lichtbogen herum, wobei eine Zersetzung der Doppelfluorverbindung in eine Abscheidung von metallischem Aluminium an der negativen Elektrode eintritt, während eine Doppelfluorverbindung von Natrium in der Masse verbleibt. Nach Ausschalten des elektrischen Stromes lässt man die Masse erkalten, zerkleinert sie und scheidet das metallische Aluminium ab, während das verbleibende Nebenprodukt in den Handel gebracht oder wiederum in eine Doppelfluorverbindung von

Aluminium und Natrium durch Schmelzen mit Bauxit oder reiner Thonerde verwandelt werden kann.

Wird Bauxit oder Thon als Ausfütterung für den Behälter angewendet, so wird eine gewisse Menge der zur Bildung einer Doppelfluorverbindung von Aluminium und Natrium notwendigen Thonerde durch das vorhandene freie Fluor aufgenommen, so dass auf diese Weise die erforderliche Masse wieder gebildet wird, die ihrerseits zersetzt wird und metallisches Aluminium ergiebt.

Patentansprüche.

1. Das Verfahren zur Herstellung von metallischem Aluminium oder anderen Leichtmetallen aus Doppelfluorverbindungen dieser Metalle und einem Alkali in der Weise, dass das Schmelzen und Zersetzen der Masse ohne äussere Erwärmung durch den elektrischen Lichtbogen zwischen den in der pulverisierten Masse eingebetteten Elektroden erfolgt, wobei sich das Leichtmetall an der negativen Elektrode abscheidet und das Doppelfluoralkali des Rohmaterials aus der Behälterauskleidung regeneriert wird.
2. Der zur Ausführung des vorstehend unter 1. bezeichneten Verfahrens dienende Apparat, charakterisiert durch den mit Bauxit oder Thon ausgefütterten Behälter *B*, in welchen die Elektroden einmünden, von denen die negative (*a*) vertikal verstellbar ist, während die positive (*g*) mit einem belasteten Hebel und einem Solenoid *H* verbunden wird, dessen Bewegung durch den daran befestigten, in eine Flüssigkeit tauchenden Kolben reguliert wird.

D.R.P. Nr. 45824. Klasse 40.

August Winkler in Görlitz.

Elektrolytische Darstellung von Aluminium aus Thonerde.

Patentiert vom 15. Mai 1888 ab.

Die Neuerung besteht in der Verwendung von geschmolzener phosphorsauer oder borsaurer Thonerde oder einer Mischung beider Verbindungen zur Darstellung von Aluminium mittels Elektrolyse.

Der Vorzug dieser Verwendung ergiebt sich aus folgendem:

Die Thonerde, Al_2O_3 , ist ein Körper, der in Verbindung mit einer starken Base, z. B. Natron, im Gesamtmolekül die Stelle der Säure einnimmt, in Verbindung aber mit einer starken Säure, z. B. Phosphorsäure, die Stelle der Base. Unterwirft man nun die erstere Verbindung, das Thonerdenatron, $\text{O}_4\text{Al}_2\text{Na}_2$, oder bei Anwendung der älteren chemischen Formeln O_3Al_2 , ONa_2 im geschmolzenen Zustande der Elektrolyse, so wird der Sauerstoff der Thonerde vom positiven Pol, das Metall des Natrons, das Natrium, vom negativen Pol angezogen und dort abgeschieden. Das Metall der Thonerde, das Aluminium, wird hier vom Strom nicht ausgeschieden.

Unterwirft man dann die zweite Verbindungsform der Thonerde, die phosphorsaure Thonerde, $\text{O}_8\text{P}_2\text{Al}_2$, oder nach älterer Schreibweise O_5P_2 , O_3Al_2 der Elektrolyse, so wird vom positiven Pol der Sauerstoff der Phosphorsäure, vom negativen Pol das Aluminium der Thonerde angezogen und abgeschieden. Der gleiche Erfolg wird auch bei der

Elektrolyse von borsaurer Thonerde, $2 \text{Bo}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 eintreten, da auch hier die Thonerde als Base vorhanden ist.

Man kann daher bei der Darstellung des Elektrolyten durch Zusammenschmelzen von Thonerde oder Kaolin mit Phosphorsäure und Borsäure das Verhältnis der Säuren zu einander nach Belieben abändern, ohne die Ausscheidung des Aluminiums zu beeinträchtigen; dagegen ist jeder Zusatz von Alkalien oder alkalischen Erden zu vermeiden, weil durch diese die Thonerde im Gesamtmolekül in Säurestellung gelangt und dann nicht Aluminium, sondern das Metall des Alkalis oder der alkalischen Erde am negativen Pol ausgeschieden wird.

Die Elektrolyse erfolgt zwischen Kohleelektroden unter beständigem Ersatz der zerlegten Thonerde und oxydierten Kohle.

Patentanspruch.

Elektrolytische Darstellung von Aluminium aus Thonerde (Al_2O_3), bestehend in der Verwendung von feuerflüssiger phosphorsaurer Thonerde oder borsaurer Thonerde, oder einer Mischung beider Verbindungen als Elektrolyt.

D.R.P. Nr. 47165. Klasse 40. (Prozess Hérault.)

Schweizerische Metallurgische Gesellschaft in Neuhausen.

Apparat zur kontinuierlichen Erzeugung von Legierungen des Aluminiums und ähnlicher Metalle auf elektrolytischem Wege.

Patentiert vom 8. Dezember 1887 ab.

Der vorliegende Apparat dient zur elektrolytischen Behandlung von solchen Metallen, die nur schwer aus ihren Verbindungen auszuscheiden sind. Derselbe ist für kontinuierlichen Betrieb eingerichtet und daher speziell zur fabrikmässigen, d. h. industriellen Herstellung erwähnter Metalle bzw. ihrer Legierungen geeignet.

Der Apparat hat als positiven Pol ein Bündel B aus Kohlenplatten b , während flüssiges Metall am Boden oder Grund eines Kohlentiegels A den negativen Pol bildet; der Grund des Tiegels A hat einen den kontinuierlichen Betrieb ermöglichenden Auslauf C .

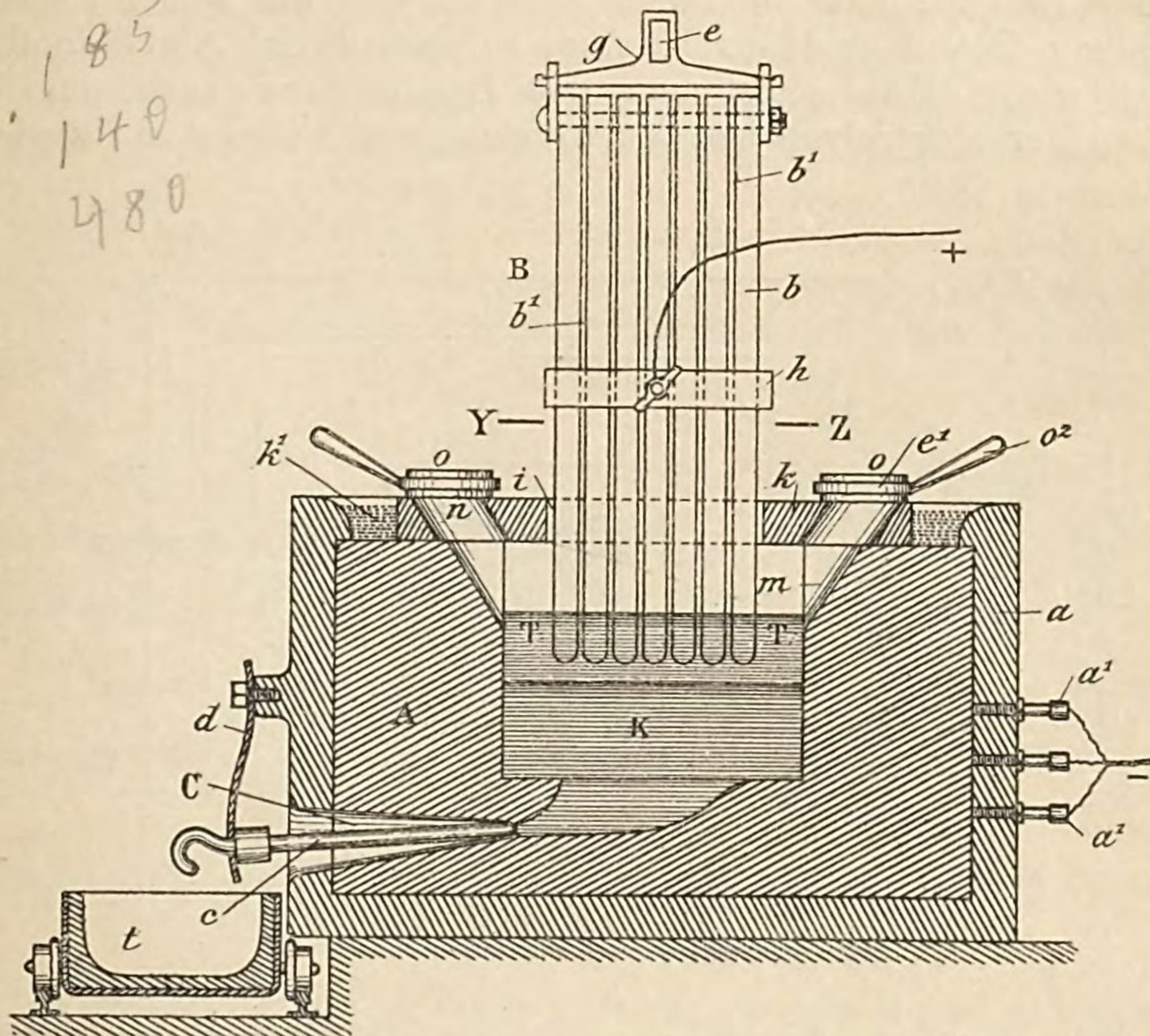
Beiliegende Zeichnung giebt den Apparat in seiner ungefähren Anordnung, und zwar Fig. 1 den Längsschnitt, wobei aber das Kohlenbündel B nicht im Schnitt gezeichnet ist, Fig. 2 den Grundriss mit Horizontalschnitt des Kohlenbündels nach $Y-Z$.

Ein auf dem Boden isoliert aufliegender, oben offener Kasten a aus Eisen oder anderem Metall wird mit einer starken Ausfütterung A von Kohlenplatten versehen, welche unter sich durch einen Kohlenkitt verbunden werden; dieser Verbindungskitt kann beispielsweise Teer, Zuckersirup oder Fruchtzucker sein. Der das Bassin A umschlossen haltende Kasten a soll auch gut leitend sein; will man eine sehr günstige Leitungsfähigkeit erzielen durch innigste Berührung der äusseren Bassinkohlenwände mit der Innenwand des Kastens a , so wird der Kasten a um den Kohlentiegel A herum gegossen, um durch das Erkalten die innigste Berührung mit der Kohle zu erzielen.

Im Kasten a sind, dem negativen Leitungskabel zugewendet, eine Anzahl Stifte a^1 aus Kupfer, welche den elektrischen Strom mit ge-

ringsten Widerständen nach innen zum Bassin *A* führen. Der Boden des Bassins *A* hat an seiner tiefsten Stelle einen seitlichen Kanal *C*, welcher mit einem Kohlenstab *c* geschlossen werden kann. In das Bassin *A* hinein taucht die positive Elektrode *B*, deren einzelne Kohlenplatten *b* aufeinander gelegt sind; es ist nicht ausgeschlossen, die Anordnung so zu treffen, dass die Kohlenplatten *b* mit Zwischenräumen versehen sind, die mit einem leitenden Metall, wie z. B. Kupfer, oder mit weicher Kohle ausgefüllt sein können. Am oberen Ende sind die Kohlenplatten *b* zusammengefasst durch das Rahmenstück *g*, dessen

Fig. 37.



Oese *e* zum Einhängen in eine Kette dient, mittels welcher das Kohlenbündel *B* eingestellt (d. h. in seine Position gebracht) und höher oder tiefer gestellt werden kann. Das die Peripherie des Kohlenbündels umschliessende Rahmenstück *h* ist mit den nötigen Klemmvorrichtungen, wie Schrauben u. dergl., zur Fixirung des $+$ Kabels versehen.

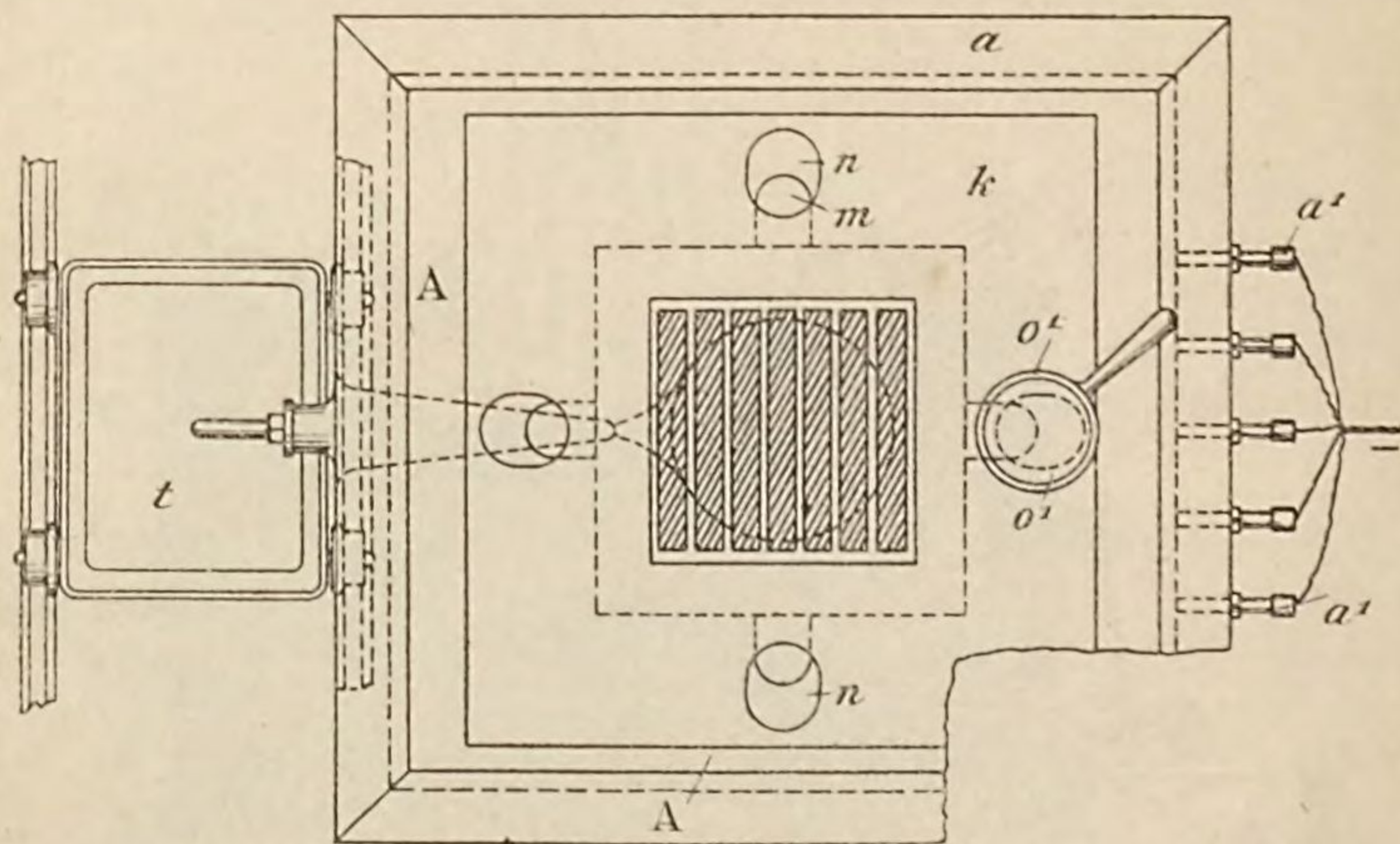
Mit Ausnahme eines für die vertikale Bewegung des Kohlenbündels nötigen Spielraumes *i* wird die Oeffnung des Bassins *B* durch Graphitplatten *k* überdeckt, worin einige Oeffnungen *n* zur Materialeinführung angebracht sind. Entsprechend diesen Oeffnungen *n* finden sich an den Seitenwänden des Bassins nötigenfalls auch die Ausparungen *m*. Diese Kanäle *m n* dienen auch für die Ableitung der sich im Bassin entwickelnden Gase.

Die mit einer Einfassung *o*¹ samt Griff *o*² versehenen beweglichen Platten *o* dienen zum Zudecken der Löcher *n* während der verschiedenen Phasen des Schmelzprozesses. Zwischen der Graphitplatte *k*

und dem Rande des Kastens *a* ist eine Ausfüllung *k*¹ von Holzkohlenpulver.

Zum Beginn der Operation bringt man zuerst Kupfer, und zwar vorteilhafterweise in zerkleinertem Zustand, in das Bassin *A*; das Kohlenbündel *B* wird hierauf dem Kupfer entgegengebracht, der Strom geht durch das Kupfer und bringt dasselbe zum Schmelzen. Sobald das als negativer Pol dienende Bad aus flüssigem Kupfer *K* vorhanden ist, bringt man auch Thonerde (Al_2O_3) in das Bassin und hebt das Bündel *B* noch etwas höher. Nun geht der Strom durch die Thonerde, welche schmilzt und sich zersetzt. Der Sauerstoff geht nämlich an die Kohle *bbb*, verbrennt dieselbe, so dass Kohlenoxydgas aus dem Bassin entweicht; das Aluminium scheidet sich aus seiner Sauerstoffverbindung *T* und geht ans Kupfer, so dass direkt Aluminiumbronze erzeugt wird. Man speist nun das Bassin ganz nach dem Fortschreiten der elektrolytischen Metallgewinnung weiter, und zwar kon-

Fig. 38.



tinuierlich oder in Intervallen, sowohl mit Kupfer *K* als mit Thonerde *T*.

Das Kohlenbündel muss, wie bereits erwähnt, entsprechend dem Widerstand höher oder tiefer gestellt werden. Diese Höhenregulierung kann übrigens auch automatisch stattfinden, indem man die das Kohlenbündel *B* tragende Kette z. B. mit einem reversiblen dynamoelektrischen Motor (der vom Ampèremeter aus reguliert wird) in Verbindung setzt, welcher als elektrischer Regulator wirkt.

Zum Ablassen der angesammelten flüssigen Aluminiumbronze wird die mit Kohle ausgefüllte Ingotform *t* unter das sogenannte Stichloch *O* gebracht, der Verschluss des Kohlenstabes *c* aufgehoben durch des letzteren Zurückgehen. Wenn diese Form gefüllt ist, wird der Kohlenstab *c* wieder in seine Verschlussposition zurückgelassen. Der elektrolytische Scheidungsprozess nimmt seinen Fortgang, indem das Kohlenbündel wieder tiefer gestellt wird und das Einfüllen von Kupfer und Thonerde ins Bassin *A* weiter fortgeht.

Die sich als vorteilhaft erweisende, zur Verwendung kommende

Stromintensität beträgt ca. 13000 Ampères bei einer Spannung von ca. 12—15 Volt.

Das dem beschriebenen Apparat zu Grunde liegende, eben beschriebene Prozessverfahren erlaubt alle verschiedenen Aluminiumlegierungen, ausgenommen diejenigen Metalle, welche bei dem Aluminiumschmelzpunkt sich verflüchtigen; man braucht hierfür nur Kupfer durch das für die bezügliche Aluminiumlegierung nötige Metall zu ersetzen. Auch lassen sich direkt gemischte Verbindungen herstellen, z. B. eine Verbindung von Kupfer mit Silicium und Aluminium durch Verwendung von beliebiger kieselaurer Thonerde statt bloss Thonerde.

Patentanspruch.

Zum kontinuierlichen Schmelzen und Zersetzen von Aluminiumverbindungen oder beliebigen Erzen auf elektrolytischem Wege ein Apparat, dessen positiver Pol von einem Kohlenbündel *B* und dessen negativer Pol von dem flüssigen Kupfer oder zu demselben Zwecke dienlichen Metall gebildet wird, welches am Grunde des Kohlentieglers oder aus Kohlenplatten bestehenden Bassins *A* sich befindet, das mit einem sogenannten Stichloch *C* versehen und von einem Metallkasten α umgeben ist.

Der nach seinem Erfinder genannte Héraultprozess ist in Neuhausen in der Schweiz in kontinuierlichem Betriebe verwendet. Als Stromerzeuger dienen (Centralbl. f. Elektrotechnik 1888) zwei Dynamomaschinen von zusammen 12000 Amp. und 20 Volt Leistung.

D.R.P. Nr. 49329. Klasse 40.

Dr. O. Knöfler in Berlin und Dr. Hermann Ledderboge in Oranienburg.

Darstellung von Aluminium und Magnesium aus den Oxyden.

Patentiert vom 6. Februar 1889 ab.

Bisher ist es nicht gelungen, reines Aluminium oder Magnesium direkt aus den Oxyden durch Erhitzen mit Kohle zu erhalten. Nur Legierungen mit anderen Metallen hat man dargestellt, indem man die Erhitzung bei der höchsten bisher erreichbaren Temperatur in elektrischen Schmelztiegeln vornahm.

Die Unmöglichkeit, die genannten Metalle auf diesem Wege in grösseren Mengen oder unlegiert zu gewinnen, erklärt sich leicht durch die Gegenwart des bei dem Reduktionsprozess aus der Kohle entstehenden Kohlenoxyds (Kohlensäure), welches bei der nötigen hohen Reduktionstemperatur entweder an sich, oder auch dadurch, dass es dissociert ist, mit dem eventuell gebildeten Metall wieder das stabilere Oxyd und Kohle giebt. Sorgt man nun dafür, dass das gebildete Kohlenoxyd sofort nach dem Entstehen entfernt wird, so kann sich kontinuierlich Aluminium (Magnesium) reduzieren, und zwar um so mehr, je schneller dies geschieht.

Hierauf gründet sich das vorliegende Verfahren. Bei demselben wird das Oxyd in geeigneter, unten zu beschreibender Weise im elektrischen Flammenbogen erhitzt und das Kohlenoxyd dadurch unschäd-

lich gemacht, dass man entweder die Reduktion im luftleeren Raum vornimmt oder in einem Strom eines indifferenten oder die Reduktion befördernden Gases (wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlwasserstoff etc.).

Bei der praktischen Ausführung wird nun das Gemenge von Oxyd und Kohle nicht wie bisher in den elektrischen Schmelztiegel gebracht, sondern aus demselben werden Stäbe — ganz ähnlich den Bogenlichtkohlen — geformt und durch diese in ganz analoger Weise wie bei der Bogenlichtbeleuchtung ein entsprechend starker elektrischer Strom geschickt. Man erreicht so, dass immer nur ein Teil des Reduktionsgemisches auf hohe Temperatur erhitzt wird, und umgeht die Anwendung von Tiegeln. Das Metall sammelt sich, durch Reste des Reduktionsgemisches verunreinigt, auf dem Boden des Reduktionsraumes und wird zuletzt in einem Tiegel zusammengesmolzen.

In analoger Weise lassen sich aus anderen schwer reduzierbaren Sauerstoffverbindungen die entsprechenden Metalle bzw. Metalloide gewinnen.

Patentanspruch.

Die Reduktion von Aluminium und Magnesium aus den Oxyden durch Erhitzung eines in Stabform gebrachten Gemisches der Oxyde mit Kohle, welches nach Art der Kohlen in Bogenlichtlampen in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet wird, während die Einwirkung der sich bildenden Kohlenoxyde auf das reduzierte Metall durch einen Strom eines indifferenten Gases oder durch einen luftleeren Raum verhindert wird.

D.R.P. Nr. 49915. Klasse 40.

Alexander Feldmann in Linden vor Hannover.

Verfahren zur Darstellung von Aluminium aus den Doppelfluoriden desselben mit Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Zink.

Patentiert vom 24. Juli 1887 ab.

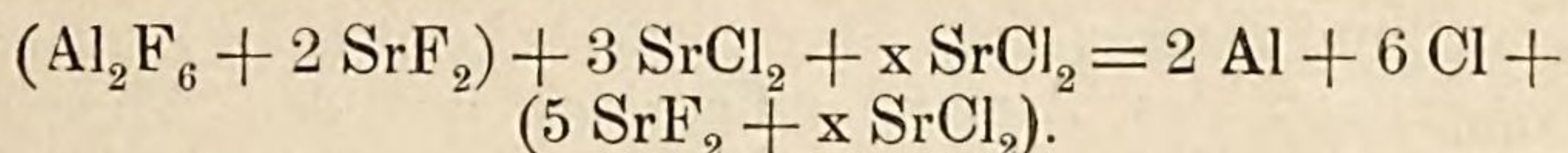
Eine der verschiedenen Darstellungsweisen des Aluminiums besteht darin, eine Verbindung von Fluoraluminium mit einem Alkalifluorid unter Zusatz von Chloralkalien im geschmolzenen Zustande der Elektrolyse oder der chemischen Einwirkung von Alkalimetallen zu unterwerfen, um das Aluminium abzuscheiden. Bei diesem Verfahren gewinnt man jedoch nur ein Drittel oder die Hälfte des in dem Fluoraluminium enthaltenen Metalles. Der Rest desselben bleibt infolge der grossen Affinität des Fluoraluminiums zu den Alkalifluoriden gebunden. Unter Anwendung des elektrischen Verfahrens scheidet sich bei Fortsetzung des Prozesses Alkalimetall statt des verlangten Aluminiums aus.

Eine vollständige Trennung des Aluminiums von dessen Fluorid lässt sich jedoch erzielen, wenn man die Verbindung des letzteren mit den Fluoriden der alkalischen Erden oder mit Fluorzink zu dem Verfahren anwendet und dabei der Schmelze Erdalkalichloride (am besten Strontiumchlorid) zusetzt, welche dazu dienen, unter Abgabe von Chlor das vom Aluminium abgeschiedene Fluor aufzunehmen, sowie die Schmelze leichtflüssiger zu machen. Die besagten Doppelfluoride ge-

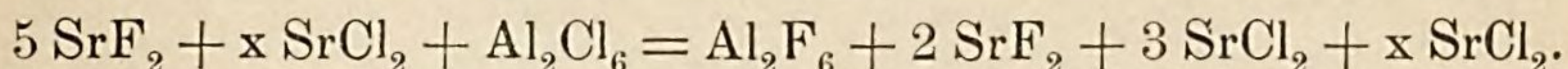
währen ausser dem obigen noch den Vorteil, dass sie sich durch Chloraluminium oder durch schwefelsaure Thonerde regenerieren lassen.

Als Beispiel kann die elektrolytische Behandlung der Doppelverbindung Aluminiumstrontiumfluorid dienen. Wird diese unter Zusatz von Strontiumchlorid im Ueberschuss geschmolzen und der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt, so scheidet sich Aluminium vollständig aus; ein entsprechender Teil des Chlors (welches in geeigneter Weise abgeführt werden muss) entweicht, und es verbleiben als Rückstand Strontiumfluorid und Strontiumchlorid.

Dieser Vorgang erfolgt nach der Gleichung:



Nach Entfernung des ausgeschiedenen Aluminiums wird die rückständige Masse behufs deren Regeneration mit einer wässerigen Lösung von Aluminiumchlorid im Verhältnis von 1 Aequivalent desselben zu 5 Aequivalenten Strontiumfluorid versetzt, gekocht und eingedampft und dadurch die ursprüngliche Schmelze wieder hergestellt, wie sich aus folgender Gleichung ergibt:



In gleicher Weise wie das Aluminiumstrontiumfluorid verhalten sich bezüglich der elektrolytischen Behandlung und der Regeneration die Doppelfluoride des Aluminiums mit Baryum, Calcium und Magnesium, nicht aber das Aluminiumzinkfluorid. Aus sämtlichen genannten Doppelfluoriden, einschliesslich des letzteren, kann aber auch durch geeignete Metalle das Aluminium gewonnen werden; doch ist bei Anwendung von Alkalimetallen ein solches Quantum (3 Aequivalente) eines Erdalkalichlorides, am besten Chlorstrontium, zuzusetzen, dass die Bildung von Fluoraluminiumfluoralkali ausgeschlossen ist. Zur Zersetzung der Fluoride von Aluminiumstrontium, Aluminiummagnesium, Aluminiumbaryum und Aluminiumcalcium eignen sich sämtliche Alkalimetalle, während durch Magnesium und Zink das Aluminium sich nur aus Aluminiummagnesiumfluorid und Aluminiumzinkfluorid abscheiden lässt.

Bei der Regeneration der unter Anwendung von Alkalimetall entfallenen Rückstände muss das in diesen enthaltene Alkalichlorid vorher ausgewaschen werden. Die Regeneration erfolgt dann analog dem beim Aluminiumstrontiumfluorid angegebenen Beispiel, und wird dann jedesmal durch Anwendung von wässrigem Aluminiumchlorid das ursprünglich angewendete Doppelsalz zurückgebildet. Die bei der Reduktion mittels Magnesiums und Zinks sich ergebenden Rückstände, welche Magnesiumfluorid bzw. Zinkfluorid enthalten, werden nach dem Auswaschen des Erdalkalichlorides (Chlorstrontium) mit 1 Aequivalent einer wässerigen Lösung von schwefelsaurer Thonerde gekocht und eingedampft. Darauf wird das gebildete Magnesium- oder Zinksulfat sorgfältig ausgewaschen und dem so erhaltenen Rückstände wieder Erdalkalichlorid (Chlorstrontium) zugesetzt.

Durch Anwendung von negativen Elektroden aus Metall, z. B. Kupfer, Eisen u. s. w., bei der Elektrolyse, sowie durch Zusatz solcher Metalle zur Schmelze bei Reduktion mittels Metalle kann die ent-

sprechende Aluminiumbronze oder können Aluminiumlegierungen überhaupt erhalten werden.

Je nach der Höhe der angewendeten Temperatur für die Schmelze ist, um letztere leichtflüssiger zu machen, ein Zusatz von Chlorkalium gestattet, jedes andere Chloralkali ist unstatthaft.

Patentansprüche.

1. Das Verfahren zur Darstellung von Aluminium, bestehend in der elektrolytischen Zersetzung der geschmolzenen Verbindungen von Aluminiumfluorid mit den Fluoriden von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, oder in der chemischen Zersetzung der Verbindungen des Aluminiumfluorides mit den Fluoriden von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Zink durch geeignete Metalle, in beiden Fällen unter Hinzufügung eines Erdalkalichlorides zur geschmolzenen Masse.
2. Die Regeneration der bei dem in Anspruch 1. charakterisierten Verfahren entstehenden Rückstände durch Behandlung derselben mit Aluminiumchlorid oder Aluminiumsulfat, geeignetenfalls nach Auswaschen des in den Rückständen enthaltenen löslichen Salzes.

D.R.P. Nr. 50054. Klasse 40.

John Leman Eckersley Daniel in London (England).

Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus Chloraluminium-Chlornatrium unter beständiger Erneuerung der Schmelze.

Patentiert vom 2. April 1889 ab.

Der vorliegende Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus Chloraluminium-Chlornatrium unter beständiger Erneuerung der Schmelze durch Einwirkenlassen des infolge der Elektrolyse entwickelten Chlors auf ein heisses Gemenge aus Thonerde und Kohle und Rückführung der so erzeugten Chloraluminiumdämpfe in die Schmelze, in welcher das Chlornatrium bei der Zerlegung zurückbleibt, ist auf der Zeichnung Fig. 39 im zentralen Vertikalschnitt dargestellt.

Der Apparat setzt sich zusammen aus einem Ofen *A*, dem aus Metall hergestellten Zersetzungsgefäß *B* und dreien in je besonderer Kammer *CDE* angeordneten stehenden Retorten aus feuerfestem Thon, welche am zweckmässigsten aus einzelnen aufeinander gesetzten Stützen zusammengesetzt sind. Die Retortenkammern kommunizieren sowohl unter sich, wie durch Zug *f* mit der Feuerung und in *E^x* vermittelst des Dampfstrahlexhaustors *E²* mit der Esse, so dass die Feuergase durch sie hindurch zirkulieren müssen.

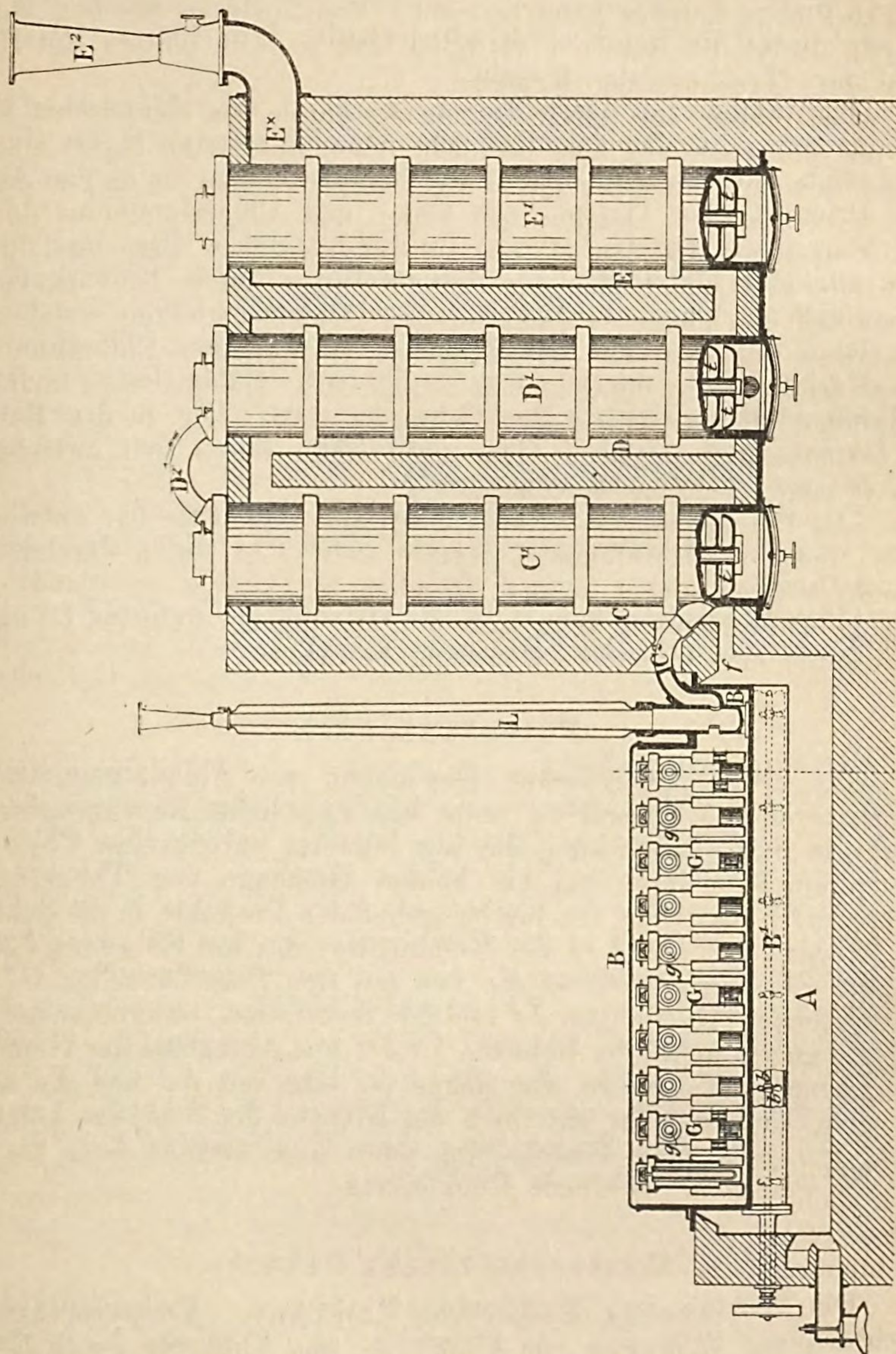
Die Heizung des Ofens erfolgt durch Generatorgase, die mit der Verbrennungsluft durch *A¹* zugeführt werden.

Unterhalb des Zersetzungsgefäßes erstreckt sich ein mit demselben durch Oeffnungen verbundenes Rohr *B¹*, in welchem auf der durchgehenden Welle *b* feste Rührflügel *b^x* so schnell rotieren, dass die Masseteilchen der Schmelze wenigstens einmal alle Minuten ihre Lage ändern.

F sind die aus Kohle bestehenden Anoden und *H* die aus Metall

(am zweckmässigsten Aluminium) bestehenden Kathoden. Jede Anode F ist von einer Porzellanzelle G umgeben, in welche die Kathode eintaucht. Die Zellen G sind durch Röhren g mit an den Aussenseiten des Zersetzungsgefäßes angeordneten Ableitungsrohren verbunden

Fig. 39.



welche in den unteren Teil der mittleren Retorte D^1 einmünden. Diese kommuniziert oben durch Rohr D^2 mit dem Oberteil der vorersten Retorte C^1 , und ist diese am Unterteil durch ein Rohr C^2 wiederum mit dem Zersetzungsgefäß in Verbindung, und zwar mündet

C^2 unterhalb des Spiegels der aus Chloraluminium-Chlornatrium bestehenden Schmelze ein. Die Retorten D^1 und C^1 werden mit trockener Thonerde und Kohle im Gemisch gefüllt. Am zweckmässigsten bringt man das Gemisch in die Form von etwa 5 cm dicken Kugeln und lagert dieselben in den Retorten auf übereinander angeordneten trogartigen Platten t , indes kann man auch von letzteren absehen und die Kugeln direkt die Retorten ausfüllen lassen. Die hintere Retorte E^1 dient zum Trocknen der Kugeln.

Das infolge von deren Zersetzung durch den elektrischen Strom aus der Schmelze sich ausscheidende Aluminiummetall lagert sich mit etwas Salz auf den Kathoden H ab, dagegen ziehen die an den Anoden sich entwickelnden Dämpfe von Chlor und Chloraluminium durch g und J nach der Retorte D^1 ab; sie durchstreichen diese und die Retorte C^1 , und bildet sich auf diesem Wege durch Einwirkung des Chlors auf die Thonerde dampfförmiges Chloraluminium, welches nun zusammen mit dem aus der Schmelze entwickelten Chloraluminiumdampf durch C^2 in die Schmelze zurücktritt. Infolgedessen findet eine beständige Regenerierung der Schmelze statt. Die in den Retorten C^1 D^1 erzeugten anderen Gase entweichen durch den zwischen C^2 und B eingeschalteten Kondensator L .

Die Porzellanzellen G müssen so lang sein, dass das entwickelte Chlor und die Chloraluminiumdämpfe sich nicht unten durchdrängen können, sondern sicher nach J abziehen.

Gewünschtenfalls kann man die Heizung der Retorten C^1 und D^1 auch durch eine besondere Feuerung bewirken.

Patentanspruch.

Bei der elektrolytischen Gewinnung von Aluminiummetall aus Chloraluminium-Chlornatrium unter kontinuierlicher Regenerierung der Schmelze durch Einwirkung der aus letzterer entwickelten Chlor- und Chloraluminiumdämpfe auf ein heisses Gemenge von Thonerde und Kohle und Rückleitung der hierbei gebildeten Produkte in die Schmelze ein Apparat, bestehend in der Kombination des mit Rührwerk bb^x versehenen Zersetzungsgefässes B , den mit den Porzellanzellen G kommunizierenden Ableitungen JJ und den feuerfesten, untereinander kommunizierenden geheizten Retorten C^1 D^1 zur Aufnahme des Gemisches aus Thonerde und Kohle, von denen die eine mit JJ und die andere mit dem Schmelzgefäss unterhalb des Niveaus der Schmelze kommuniziert, mit oder ohne Einschaltung eines Kondensators L in die nach dem Schmelzgefäss führende Rückleitung.

Oesterreichische Patente.

The Pittsburgh Reduction Company. Verbesserungen im Verfahren zur Reduction von Aluminium aus Thonerde durch Elektrolyse. 26. Dez. 1889.

Englische Patente.

Nr. 3090. A. Zdziarski. Fabrikation von Aluminiumbronze. 11. Febr. 1884.

Nr. 14325. R. Grätzel. Aluminium und Aluminiumbronze. 23. Nov. 1885.

Nr. 8564. H. de Grouilliers. Elektrische Gewinnung von Aluminium.

Nr. 10607. A. de Montgelas. Neuerungen in der elektrischen Abscheidung von Aluminium. 18. Aug. 1886.

Amerikanische Patente.

Nr. 324659. E. H. Cowles, Ch. F. Mabery und A. H. Cowles. Elektrischer Schmelzprozess zur Gewinnung von Aluminium. 18. Aug. 1885.

Französische Patente.

Nr. 165794. Sente. Herstellung von Aluminium mittels einer elektrischen Batterie oder eines in irgend einer andern Weise erzeugten elektrischen Stromes. 8. Dez. 1884.

Nr. 83651. M. und E. Bernard. Neuerungen in der Extraktion von Aluminium aus den Fluoriden dieses Metalles durch Elektrolyse. 18. Okt. 1888.

Nr. 175711. Heroult. Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Aluminium.

Nr. 188014. Bernard. Neuerungen in der Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse. 7. Jan. 1888.

Nr. 192927. Diehl. Abscheidung von Aluminium und seinen Legierungen aus seinen Verbindungen mit Fluor auf elektrolytischem oder metallurgisch-chemischem Wege. 15. Jan. 1889.

Belgische Patente.

Nr. 77305. Cowles. Gewinnung von Aluminium aus seinen Erzen mittels Elektrizität. 3. Mai 1887.

Nr. 91178. M. J. Berg. Verfahren zur Fabrikation von Aluminium mit Hilfe der Elektrizität. 7. Juli 1890.

Gewinnung von Blei.

Zur Bleigewinnung sollen die Verfahren von Marchese (vergl. Allgemeines über Metallgewinnung auf nassem Wege D.R.P. Nr. 22429), das von Leuchs (vergl. ebenda D.R.P. Nr. 38193) und das von Menges (vergl. Allgemeines über elektrische Schmelzprozesse D.R.P. Nr. 40354) angewendet werden können.

Vergleiche auch unter Gewinnung von Silber den Prozess von Keith.

Gewinnung von Kobalt.

Die Erzeugung von Kobalt ist in den Patenten Nr. 6048 von André (vergl. Allgemeines über elektrolytische Metallgewinnung auf nassem Wege) und dann von Menges D.R.P. Nr. 40354 (vergl. Allgemeines über elektrolytische Schmelzprozesse) erwähnt.

Englische Patente.

Nr. 4472. S. P. Thompson. Neuerungen in der elektrolytischen Fällung von Kobalt. 25. März 1887.

Siehe auch amerikanisches Patent Nr. 333815 von Body unter Edelmetalle.

Gewinnung von Kupfer.

a) Kupferraffinierung. Die Kupferraffinierung bildet gegenwärtig einen bedeutenden Industriezweig. Das hüttenmännisch gewonnene Kupfer enthält eine Reihe von Beimengungen, während die heutige Technik hohe Anforderungen an die Reinheit des Kupfers stellt. Andererseits sind die Beimengungen selbst, z. B. Silber, wertvoll, so dass ihre Gewinnung als Nebenprodukte lohnend erscheint.

Das Rohkupfer kommt als Anoden in Bäder von einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und verdünnter Schwefelsäure (sog. saures Kupferbad). Als Kathoden dienen dünne Bleche reinen Kupfers. Die Zellen werden gewöhnlich hinter einander geschaltet.

Die Bäderflüssigkeit muss in Bewegung erhalten werden und von Zeit zu Zeit wegen der Beimengung fremder Bestandteile aus den Anoden erneuert werden. Es lösen sich nämlich einzelne Verunreinigungen der Lösung, wie Arsen, während die Edelmetalle als Schlamm zu Boden fallen.

Die Bewegung der Flüssigkeit wird vielfach durch kaskadenartige Anordnung der Bäder mit Ueberfallrohren erreicht. Die Lösung wird in die oberste Zelle immer wieder zurückgepumpt.

Ueber den Betrieb in Ocker führen Grawinkel und Strecker (Hilfsbuch für Elektrotechnik) folgende Daten an: Spannung von einem Bade 0,10 bis 0,25 Volt, Stromdichte 30 Amp. pro qm. Das Rohkupfer enthält $\frac{1}{2}\%$ Verunreinigungen. In einem neueren Betriebe (von Siemens & Halske ausgeführt) beträgt die Ausbeute bei 6 P.S. Kraftverbrauch 350 kg in 24 Stunden.

Die Anlagekosten eines neueren Betriebes sollen sein: Maschinen = M. 2000, Bäder = M. 5500, Leitungen und Instrumente = M. 1000, Pumpen, Bleiröhren, Behälter = M. 2000, Lauge = M. 5100, Montagekosten = M. 500, zusammen M. 16 000.

D.R.P. Nr. 50371. Klasse 40.

Edward L. Smith in Ansonia (Connect., V. St. A.).

Feinen von Kupfer durch Elektrolyse.

Patentiert vom 28. November 1888 ab.

Diese Erfindung bezieht sich auf eine Neuerung in dem Verfahren, Kupfer niederzuschlagen, um es zu feinen und die edlen Metalle in demselben abzuscheiden und zu gewinnen. Der Niederschlagsbehälter oder die Zelle wird aus Holz hergestellt und kann den Anforderungen entsprechende Grösse und Gestalt erhalten. Er muss mit einem iso-

lierenden Material und nicht mit Metall ausgefüttert sein. Die zur Anwendung kommende Lösung ist gewöhnliche Säurelösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wie sie bei den gewöhnlichen galvanoplastischen Verfahren benutzt wird.

Das niederzuschlagende Kupfer wird zuerst in Platten von entsprechender Grösse und Form gegossen, und die so gegossenen Platten werden in der Lösung nicht, wie dies gewöhnlich geschieht, aufgehängt, sondern horizontal angeordnet. Da es in vielen Fällen nicht praktisch ausführbar wäre, die Platten von ausreichender Grösse zu giessen, um eine genügend grosse Oberfläche zu erhalten, so werden mehrere Platten nebeneinander gelegt, um eine grosse Platte zu bilden. Die einzelnen Plattenlagen werden übereinander in zweckmässiger Entfernung angeordnet. Bei den gewöhnlich in Gebrauch befindlichen Kübeln beträgt der Raum zwischen den einzelnen Lagen 35 bis 40 mm. Die erste, oder Bodenlage, ruht auf zwei Holzstücken, die in Richtung der Längsachse des Behälters liegen, und die Länge der Platten ist ein wenig geringer als die Weite des Behälters. Nachdem die Platten auf die Holzstreifen gelegt worden, werden andere Holzstreifen auf die Enden dieser Platten und auf diese Streifen eine neue Plattenlage gebracht.

Um die unlöslichen fremden Stoffe, einschliesslich Silber oder Gold, von dem Kupfer zu trennen und zu gewinnen, wird zwischen den Holzstücken, die zwischen den Kupferplattenlagen angeordnet sind, Baumwollenzug ausgespannt.

Nachdem die Kupferplatten in Stellung gebracht worden, wird der Behälter mit der schwefelsauren Kupferlösung gefüllt; eine Oeffnung unten in der Scheidewand lässt die Lösung in den Behälter unten eintreten und durch die Platten hochsteigen, bis die oberste Platte bedeckt ist.

Nun wird die obere Platte als eine Anode angenommen und ein Leiter von einer Dynamomaschine oder Batterie mit dieser Platte in Verbindung gebracht. Der andere Pol der Dynamo wird mit der unteren Platte des Stapels verbunden. Die Räume zwischen den Platten, welche Lösung enthalten, bilden getrennte Zellen in Hintereinanderschaltung, wobei die Platten die Leiter zur Verbindung der Zellen bilden.

Das Kupfer wird von der unteren Fläche der oberen Plattenlage entnommen und auf der oberen Fläche der nächsten Lage darunter ausgefällt, und so fort durch den ganzen Stapel, indem die unteren Flächen der Platten Anoden und die oberen Kathoden sind.

Die unlöslichen fremden Bestandteile in dem Kupfer, einschliesslich Gold und Silber, werden freigesetzt, sobald das Kupfer aufgelöst ist, und fallen auf die Filter- oder Spanntücher, so dass nur reines Kupfer auf den oberen Flächen der Platten niedergeschlagen werden kann.

Wenn das ursprüngliche Kupfer jeder Platte auf die Platte darunter übertragen worden, oder wenn die Anhäufung der fremden Stoffe auf den Filtertüchern so weit vorgeschritten ist, dass der Fortschritt der Niederschlagung gestört wird, so muss die Lösung abgezogen werden; dies geschieht entweder mittels einer Pumpe oder eines Hebers, oder durch einen Hahn am Boden des Kübels. Darauf können die Platten und die Filtertücher mit ihrem Inhalt entfernt werden.

Wenn das Kupfer nicht völlig niedergeschlagen worden ist, so kann das gefällte Kupfer von dem nicht zum Ausfällen gekommenen getrennt und letzteres wieder in dem Behälter der Behandlung unterzogen werden.

Die Anzahl Zellen in einem Stromkreise wird durch die elektromotorische Kraft des Stromes und den Widerstand des Stromkreises bestimmt.

Bekanntlich ist es von Wichtigkeit, dass die Dichtigkeit der Lösung zwischen zwei Platten, welche eine Anode und gegenüberliegende Kathode bilden, zwischen allen Teilen der Platten dieselbe sein sollte, um auf der ganzen Fläche der Kathode eine gleichmässige Ablagerung von Kupfer nach Stärke und Qualität zu sichern, sowie um eine gleichmässige Verzehrung von Kupfer von der ganzen Fläche der Anode zu bewirken. Ebenso ist dies wichtig, um einen gleichmässigen spezifischen Widerstand in der Lösung zwischen allen Teilen der Platten zu sichern. Da jedoch eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd eine grössere spezifische Schwere als die freie Säure hat, welche durch den Niederschlag von dem Kupfer auf der Fläche der Kathode befreit worden ist, so steigt diese Säure an die Oberfläche der Flüssigkeit, während die Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd sich am Boden ansammelt. Wo deshalb die Anordnung der Platten eine derartige ist, dass sie hochkantig stehen, da ist ein ansteigender Strom vor der Fläche der Kathode und ein fallender Strom vor der Anode. Die chemischen Bedingungen oben und unten an den Platten werden infolgedessen bald sehr verschiedene, und das Gleiche wird der Fall mit dem elektrischen Widerstand der Flüssigkeit. Wenn die Platten klein sind und der Zwischenraum zwischen denselben gross ist und die Ablagerung nur für eine kurze Zeit stattfindet, so ist das kein wesentlicher Uebelstand; sind jedoch die Platten gross und sollen starke Niederschläge, deren Herstellung mehrere Tage erfordert, gebildet werden, so werden diese ungleichförmigen Bedingungen von grosser Wichtigkeit. Die freie Säure greift den oberen Teil der Platten schneller als den unteren Teil an und die Ausscheidung erfolgt sehr schnell an dem unteren Teil der Kathode. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, werden gewöhnlich Vorrichtungen getroffen, um die Lösung in Bewegung zu halten; solche Vorrichtungen werden zuweilen an jeder Zelle, zuweilen an der ganzen Reihe Zellen angebracht, wobei die Flüssigkeit konstant durch die ganze Reihe Zellen fliessen gelassen wird. Die ersterwähnte Einrichtung ist mangelhaft, weil sie einen komplizierten Apparat erforderlich macht, der an jeder Zelle der Reihe, die vielleicht nach Hunderten zählen, anzubringen ist, die letztere aus dem Grunde, weil sie eine freie Flüssigkeitsverbindung zwischen den Reihen von Zellen erfordert.

Bei der beschriebenen Einrichtung ist es nicht notwendig, Vorrichtungen zu treffen, eine Zirkulation der Flüssigkeit aufrecht zu erhalten, denn die freie über die ganze horizontale Fläche der Kathode in jeder Zelle freigesetzte Säure steigt direkt durch die Lösung und das Filtertuch an die Oberfläche der darüber liegenden Anode und wirkt gleichmässig über ihrer ganzen Fläche. Die Ablagerung findet auch gleichmässig über der ganzen Fläche der Kathode statt, und auf diese Weise werden gleichmässige chemische und elektrische Be-

dingungen auf der ganzen Fläche jeder Platte gesichert, ebenso wie ein gleichmässiger Flüssigkeitswiderstand zwischen allen Teilen der Platten vorliegt und die Arbeit der Zellen eine vollkommen selbstthätige ist.

Patentanspruch.

Bei der Feinung von Kupfer durch Elektrolyse die Anordnung von horizontal liegenden, vertikal übereinander angebrachten Elektroden, welche durch isolierte Träger gestützt werden und zwischen sich Filter- oder Spanntücher haben.

Siehe das englische Patent Nr. 15988 von Elmore und Harrets unter Kupfergewinnung aus Erzen etc.

b) Kupfergewinnung aus Erzen, Lechen und Lösungen. Für die Kupfergewinnung kommen von den unter Allgemeines über Metallgewinnung auf nassem Wege angegebenen Verfahren in Betracht diejenigen von André (D.R.P. Nr. 6048), von Marchese (D.R.P. Nr. 22429) und von Leuchs (D.R.P. Nr. 38193).

D.R.P. Nr. 32866. Klasse 40.

Wilhelm Erdmann Albert Hartmann in Swansea (England).

Neuerung in der elektrolytischen Darstellung von Kupfer und Schwefelsäure.

Patentiert vom 13. März 1885 ab.

Die Erfindung bezweckt die Darstellung von metallischem Kupfer aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Wenn eine wässrige Lösung von Kupfervitriol, die mehr oder weniger freie Schwefelsäure enthalten kann, in Verbindung mit einer metallenen Kathode und einer in Schwefelsäure unlöslichen Anode, welche aus Kohle, Blei oder Platin bestehen mag, der Wirkung eines elektrischen Stromes unterworfen wird, so bietet die so hergerichtete Zersetzungszelle dem elektrischen Strom einen bedeutenden Widerstand, welcher von der hierbei auftretenden Polarisierung verursacht wird.

Die Folge hiervon ist, dass unter gleichen Umständen viel weniger Kupfer niedergeschlagen wird, wenn eine unlösliche, als wenn eine lösliche, z. B. aus Kupfer bestehende Anode zur Anwendung kommt.

Die vorliegende Erfindung hat nun den Zweck, diese Polarisierung zu beseitigen und so die Menge des niedergeschlagenen Kupfers zu vergrössern.

Zu diesem Zweck wird die Kupfervitriollösung zunächst mit gasförmiger, schwefliger Säure geschwängert und dann bei einer Temperatur, welche höher ist als die gewöhnliche Lufttemperatur, einer Elektrolyse unterworfen.

Erfinder hat nämlich die Beobachtung gemacht, dass die schweflige Säure im Elektrolyt bei gewöhnlicher Temperatur die Polarisierung nur schwach verringert, dass dagegen mit steigender Temperatur des Elektrolytes die Polarisierung mehr und mehr verschwindet, bis zu dem Punkte, wo die Flüssigkeit das schweflige Gas nicht mehr in Lösung zu halten vermag, was etwa bei 65° C. stattfindet.

Dementsprechend ist es am vorteilhaftesten, die Temperatur des Bades möglichst diesem Punkte, der selbstredend sich mit der wechselnden Zusammensetzung des Elektrolytes etwas ändert, zu nähern, ohne denselben zu erreichen oder gar zu überschreiten, weil alsdann ein Verlust an Schwefligsäure eintreten würde.

Die zu verwendende Schwefligsäure kann rein oder auch verdünnt sein, wie sie z. B. vom Rösten gewisser Schwefelerze und Hüttenprodukte resultiert, und man schwängert das Elektrolyt damit, entweder indem man das Gas unter Druck durch passend durchlöcherter Röhren in die in der Zelle befindliche Lösung einleitet oder, und dies ist vorzuziehen, indem man die Lösung in einem von der Zelle getrennten Apparate mit der schwefligen Säure behandelt, dann hierzu irgend eine der bekannten Vorrichtungen zum Absorbieren von Gasen durch Flüssigkeiten benutzt. So z. B. kann man einen Koksturm, wie er in der Fabrikation der Schwefelsäure zur Anwendung kommt, verwenden, in welchen das schweflige saure Gas unten ein- und oben austritt, während die Flüssigkeit in umgekehrter Richtung den Turm durchrieselt.

In solchem Falle dient eine Pumpe oder andere Hebevorrichtung dazu, die Flüssigkeit durch Turm und Zelle in Zirkulation zu halten.

Falls die Flüssigkeit noch weiter mit schwefelsaurem Kupferoxyd angereichert werden soll, wird ein Teil oder der ganze Flüssigkeitsstrom, wie er von der Zelle oder dem Turm kommt, durch Krystalle von Kupfervitriol geleitet oder bei Luftzutritt über Kupfergranalien oder durch sonstige an in Schwefelsäure löslichen Kupferverbindungen reiche Substanzen, die sich in passenden Lösungsgefäßen befinden. Nur soll das kupferhaltige Material so gewählt werden, dass möglichst wenig fremde Substanzen mit in Lösung gehen, welche die Elektrolyse erschweren oder das niedergeschlagene Kupfer verunreinigen könnten.

Das Elektrolyt soll hinreichend Schwefligsäure enthalten, um deutlich danach zu riechen; doch braucht es nicht damit gesättigt zu sein.

Um die Absorption der Schwefligsäure zu erleichtern, kann die warme Flüssigkeit vor der Behandlung mit dem Gase abgekühlt werden.

Die Zirkulation im Innern der Zelle muss so geführt werden, dass die Zusammensetzung der Flüssigkeit überall möglichst gleichförmig bleibt, da anderenfalls nachteilige elektrische Gegenströme entstehen würden.

Namentlich ist hierauf zu sehen, wenn das Elektrolyt an Kupfer beinahe erschöpft ist, und es ist deshalb dann eine recht lebhaftes Zirkulation oder mechanische Mischung der Flüssigkeit zu unterhalten.

Um das Elektrolyt auf der erforderlichen Temperatur zu halten, kann entweder die Schwefligsäure heiss, wie sie z. B. vom Röstofen kommt, zur Anwendung kommen, oder die Erhitzung kann in sonst beliebiger Weise geschehen.

Um Belästigung durch die schweflige Säure zu vermeiden, wie auch um die Wärmeverluste zu verringern, können die Zellen mit beweglichen Deckeln versehen werden, von denen ein Abzugsrohr die sich entwickelnden Gase und Dämpfe aufnimmt und abführt.

Durch die vorstehend beschriebene Arbeitsmethode wird sämtlicher Sauerstoff, der bei Abwesenheit von Schwefligsäure an der Anode

in Freiheit gesetzt worden sein würde, zur Bildung von Schwefelsäure benutzt, und es werden deshalb, einschliesslich der aus dem Kupfervitriol stammenden Schwefelsäure, für je ein Aequivalent niedergeschlagenen Kupfers je zwei Aequivalente freier Schwefelsäure im Elektrolyt gebildet, welche dazu beiträgt, das letztere in guter Leitungsfähigkeit zu erhalten, selbst wenn fast alles Kupfer niedergeschlagen worden ist.

Wenn so das Elektrolyt an Kupfer beinahe erschöpft und an Schwefelsäure hinreichend angereichert ist, wird es ganz aus der Zirkulation entfernt und durch frische Lösung ersetzt. Ein Teil der erschöpften, aber jetzt stark schwefelsauren Lösung mag dazu benutzt werden, um nach bekannten Methoden frische Lösung von Kupfervitriol zwecks späterer Zersetzung in der Zelle zu bilden, während die übrige Lösung entweder zur Fabrikation von käuflichem Kupfervitriol dienen kann oder sonstwie gereinigt und auf Schwefelsäure oder deren Salze verarbeitet wird.

Patentanspruch.

Die Benutzung einer warmen und freie Schwefligsäure enthaltenden Lösung von Kupfervitriol als Elektrolyt in Verbindung mit einer unlöslichen Anode zum Zweck der elektrolytischen Darstellung von Kupfer und Schwefelsäure.

D.R.P. Nr. 40434. Klasse 40.

Carlos Stolp in Santiago de Chile.

Verfahren zur Herstellung unzerbrechlicher, die Elektrizität gut leitender Platten aus Kupferstein oder ähnlichem Material.

Patentiert vom 21. November 1886 ab.

Bei der elektrolytischen Gewinnung des Metalles aus Kupferstein und ähnlichen Materialien ist es von höchster Wichtigkeit, dass die in das elektrolytische Bad einzuhängenden Platten unzerbrechlich und, ohne Schaden zu nehmen, nach beliebiger Entfernung transportierbar sind. Gleichzeitig müssen dieselben während des elektrischen Extraktionsprozesses gute Leitungsfähigkeit besitzen und eine gleichmässige Verteilung der Elektrizität in sich ermöglichen lassen.

Zur Erreichung dieses Zweckes wird in die Form, in welche der flüssige Kupferstein oder ähnliche Materialien behufs Bildung von Steinplatten gegossen werden muss, ein grobmaschiges Drahtnetz gelegt, so dass, wenn der Stein in die Form entleert ist, das Drahtnetz der Steinplatte einverleibt ist. Das Drahtnetz muss auf der Seite, an welcher die Steinplatte beim Eintauchen in das betreffende Bad an dem elektrischen Leiter aufgehängt werden soll, so weit aus der Steinplatte hervorragen, dass mit den vorstehenden Netzfäden die Steinplatte an dem Leiter festgebunden werden kann. Ist der Stein nicht allzu brüchig, so genügen fünf bis sechs Maschen, der Länge nach über eine Steinplatte von 1 m Länge und 0,5 m Breite verteilt, um die Platte vor dem Auseinanderfallen zu schützen. Je nach der Sprödigkeit des Steines oder Leches werden die Maschen grösser oder kleiner, die Drähte des Netzes dicker oder dünner gewählt. Dem Werte der

Leche entsprechend, wird das Drahtnetz aus Eisen- oder Kupferdraht angefertigt.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung unzerbrechlicher, die Elektrizität gut leitender Platten aus Kupferstein oder ähnlichem Material, darin bestehend, dass in die zur Erzeugung dieser Platten dienenden Formen ein Drahtnetz gelegt wird, welches auf einer Seite aus der Form hervorragt und sich bei Entleerung des flüssigen Steines in die Form mit dem letzteren verbindet, so dass die erzeugte Platte später beim Eintauchen in das elektrolytische Bad mit den hervorragenden Fäden des Netzes an dem elektrischen Leiter befestigt werden kann.

D.R.P. Nr. 42243. Klasse 40.

Siemens & Halske in Berlin.

Neuerung bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer und Zink.

Patentiert vom 14. September 1886 ab.

Man hat bisher Kupfer auf elektrolytischem Wege in der Weise dargestellt, dass man als Anoden entweder Platten aus unreinem Kupfer oder aus Kupferstein anwendete. Es wurde dann durch den elektrischen Strom Kupfer bzw. Eisen und Kupfer der Anode gelöst und an der Kathode Kupfer galvanisch niedergeschlagen. In letzterem Falle wird aber die Lösung bald kupferarm und muss durch neue Lösung ersetzt werden, deren Darstellung aus den Erzen mit Kosten und Schwierigkeiten verschiedener Art verbunden ist. Ausserdem bedingt die Herstellung der Anoden aus geschmolzenem Kupferstein einen vorhergehenden Schmelzprozess des gerösteten, geschwefelten Kupfererzes; der Guss der Anodenplatten ist schwierig und unsicher, und der elektrolytische Prozess wird durch das Zerfallen der Anoden vor ihrer vollständigen Lösung sehr gestört.

Unser Verfahren besteht nun darin, im Gegensatz zu den früheren Prozessen, bei denen zum Zwecke der Depolarisation auflösbare Anoden dienten, als Depolarisationsmittel eine Flüssigkeit in Verbindung mit unlöslichen Anoden zu verwenden und das an der Kathode zu zersetzende Kupfersalz von der an der Anode zu oxydierenden Flüssigkeit durch ein nicht metallisches Diaphragma zu trennen. Die der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit besteht aus einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol unter Zufügung von etwas freier Schwefelsäure zur Verbesserung ihrer Leitungsfähigkeit.

Diese Flüssigkeit wird bei Anwendung einzelner Zersetzungszellen am besten kontinuierlich nahe dem Boden der die Kathodenplatten umgebenden Flüssigkeit eingeführt, steigt an diesen in die Höhe, wobei sich ein Teil des Kupfers durch den elektrischen Strom metallisch an den Kathoden absetzt, und fliesst über den oberen Rand der Membran in die Anodenräume, welche sie durchströmt, um am Boden derselben wieder abgezogen zu werden.

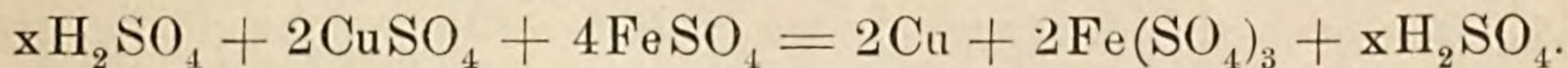
Während dieses Niederganges wird nun das schwefelsaure Eisenoxydul zunächst in basisches schwefelsaures Eisenoxyd, sodann durch Aufnahme von aus der Zersetzung des Kupfervitriols herkommender

freier Schwefelsäure in neutrales schwefelsaures Eisenoxyd umgewandelt, wobei letzteres seines grösseren specifischen Gewichtes wegen an den Kohlenstäben oder Platten zum Boden niedersinkt. Die abfliessende Flüssigkeit ist also kupferärmer geworden und besteht zum Teil aus einer Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd. Diese Lösung hat nun die Eigenschaft, Halbschwefelkupfer, Einfachschwefelkupfer, sowie auch Kupferoxyd in Kupfervitriol überzuführen. Es wird dabei bei der ersten der Auflösungen der beiden Kupferverbindungen das schwefelsaure Eisenoxyd in schwefelsaures Eisenoxydul zurückgebildet, während der frei werdende Sauerstoff das Schwefelkupfer oxydiert. Durch die vorhergegangene Röstung des Kupferkieses bei gelinder Temperatur hat man nun ein Produkt erhalten, in welchem das Kupfer im wesentlichen als Halbschwefelkupfer, das Eisen aber als Oxyd enthalten ist, also letzteres in einer Form, welche durch schwefelsaures Eisenoxyd gar nicht, durch Schwefelsäure nur sehr unwesentlich angegriffen wird, während das Halbschwefelkupfer durch Eisenoxydulösung energisch aufgelöst wird.

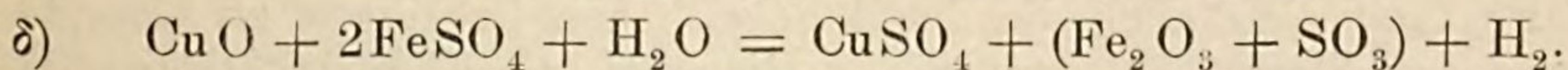
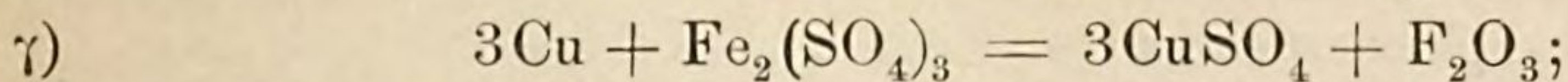
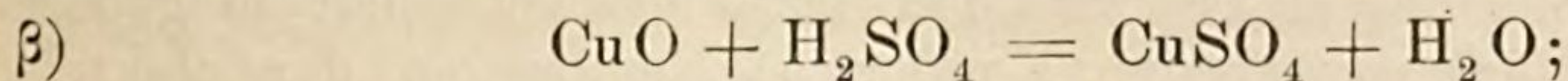
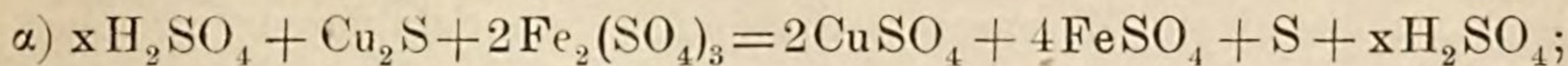
Unser Kupfergewinnungsprozess besteht demnach darin, dass man den pulverförmigen Kupferkies bei gelinder Temperatur, am besten in Gerstenhöfer'schen Oefen, so weit abröstet, dass das Eisen fast vollständig oxydiert wird, während das Kupfer zum Teil als schwefelsaures Kupferoxyd, zum anderen Teil als Kupferoxyd, zum grössten Teile aber als Halbschwefelkupfer im Röstgut enthalten ist. Das pulverförmige Röstgut wird nun mit der aus den galvanischen Zersetzungs- zellen ausfliessenden Flüssigkeit ausgelaugt. Diese Auslaugung geschieht am besten in einer Reihe nach einander durchströmter Auslauge- gefässe in der Weise, dass die Flüssigkeit zuletzt das zuletzt mit Röstgut beschickte Gefäss durchströmt. Die hierdurch mit Kupfer- vitriol neu angereicherte Lösung, in der sich kein Eisenoxysalz mehr befindet, wird nun den galvanischen Zersetzungs- zellen wieder zugeführt, wird also von neuem zunächst entkupfert, darauf oxydiert, um dann von neuem durch das Röstgut zur Aufnahme neuen Kupfers geleitet zu werden. Es ist also ein kontinuierlicher Prozess, bei dem dieselbe Flüssigkeit so lange dienen kann, bis sie durch Aufnahme fremder, im Erz vorhandener Metalle zu unrein für den galvanischen Nieder- schlagsprozess geworden ist.

Die bei der Elektrolyse und dem Auslaugungsverfahren sich ab- spielenden chemischen Prozesse erhellen aus folgenden Gleichungen:

1. Vorgänge bei der Elektrolyse:



2. Vorgänge bei der Auslaugung:



Vergleicht man die Formeln 1. und 2. α), so erkennt man, dass, wenn das Erz sämtliches Kupfer in Form von Halbschwefelkupfer ent-

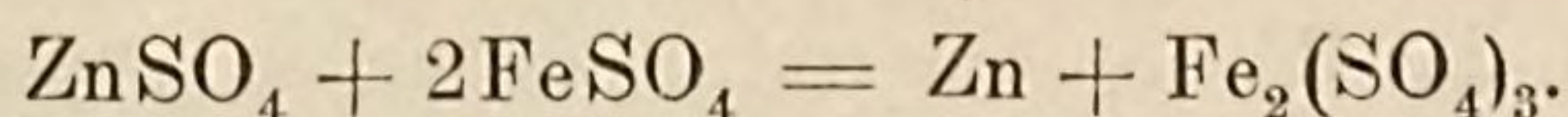
hält, die elektrolytische Flüssigkeit nach dem Passieren des Auslauebassins genau die gleiche Menge Kupfervitriol, Eisenvitriol und freie Schwefelsäure enthält, wie vor der Elektrolyse, dass sie also vollständig regeneriert ist und von neuem zur Elektrolyse verwendet werden kann. Ist dagegen das Kupfer zum Teil auch als Kupferoxyd im Erz vorhanden, so erkennt man aus den Gleichungen 2. β), γ), δ), dass in diesem Falle nach der Auslaugung die elektrolytische Flüssigkeit kupferreicher, aber ärmer an Eisengehalt und freier Schwefelsäure geworden ist, als sie vor der Elektrolyse gewesen ist.

Es bedarf kaum einer Erwähnung, dass man anstatt des gerösteten Kupfererzes auch ungerösteten Stein zur Auslaugung verwenden kann, in dem das Kupfer fast ausschliesslich als Halbschwefelkupfer vorhanden ist. Hierbei wird aber nicht nur Kupfer, sondern auch Eisen gelöst, so dass eine vollständige Konstanz der Lösung an Kupfer und Eisen nicht erreicht wird.

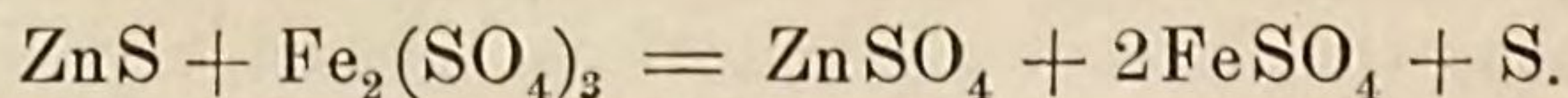
Es ist hierbei zu bemerken, dass bei dem beschriebenen galvanischen Prozess keine Polarisierung stattfindet, und dass auch die verschiedene Stellung der Anode und Kathode in der Spannungsreihe keine elektrische Gegenkraft bewirkt.

Während bei Anwendung von Kupfersteinanoden eine Potentialdifferenz von ca. 1,5 Volt konsumiert wird, ist bei den beschriebenen Prozessen nur eine Spannung von ca. 0,7 Volt bei derselben Stromdichte erforderlich. Während ferner bei Anwendung von Kupfersteinanoden ca. $\frac{1}{3}$ der Strommengen zur Leistung anderer Reduktionsmengen verwendet wird und demnach verloren geht, findet bei dem beschriebenen Prozess kein Stromverlust statt.

Dasselbe Verfahren kann ferner zur galvanischen Gewinnung des Zinks aus geschwefelten Zinkerzen mit Hilfe einer Lösung von Zinkvitriol und Eisenvitriol verwendet werden. Es bildet sich in den elektrolytischen Zersetzungszellen Zink und schwefelsaures Eisenoxyd, gemäss der Gleichung:



Das so gebildete schwefelsaure Eisenoxyd besitzt nun die Eigenschaft, aus schwach gerösteten Schwefelzinkerzen Zink aufzulösen, indem Zinkvitriol und schwefelsaures Eisenoxydul entstehen, gemäss der Gleichung:



Eine Vergleichung dieser mit der vorhergehenden Gleichung ergibt, dass nach der Auslaugung schwach gerösteter Schwefelzinkerze durch die elektrolytisch oxydierte Flüssigkeit Zink und Eisengehalt wieder ganz so gross werden, wie sie vor der Elektrolyse waren. Allerdings ist bei diesem Zinkprozess die nötige Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode des elektrolytischen Bades etwa doppelt so gross, wie bei den vorherbeschriebenen Kupferprozessen wegen der elektrischen Spannungsdifferenz zwischen Zink und Kohle.

Es lässt sich auch die den beschriebenen Prozessen zu Grunde liegende neue Thatsache, dass sich oxydierbare, die Elektrizität leitende Lösungen an einer aus Kohle (oder auch Platina, Gold etc.) bestehenden Anode durch den galvanischen Strom unter gewissen Bedingungen

ohne Auftreten von Polarisierung höher oxydieren, zu anderen chemischen Operationen benutzen, indem man den Zersetzungsapparat so einrichtet, dass in den die Anoden umgebenden Zellen die zu oxydierende, in den die Kathoden umgebenden eine zu reduzierende Flüssigkeit cirkuliert. Da es im allgemeinen bequemer ist, elektrische Ströme hoher Spannung zu erzeugen und zu benutzen und hierdurch die Hineinanderstellung einer grösseren Anzahl von Zersetzungszellen erforderlich ist, so ist eine derartige Flüssigkeitsleitung durch die Zersetzungszellen notwendig, dass zuerst sämtliche Kathodenzellen hintereinander von der regenerierten Flüssigkeit durchlaufen werden, dass darauf dieselbe Flüssigkeit durch sämtliche Anodenzellen und schliesslich durch die mit Röstgut gefüllten Regenerierungsbassins geführt wird. Es wird hierdurch erzielt, dass in der die Kathodenzellen füllenden Flüssigkeit kein Eisenoxydsalz enthalten ist, welches durch den Strom reduziert werden und dadurch die Kupferrückbildung, sowie die Anreicherung mit Eisenoxydsalz in der Endlauge beeinträchtigen würde.

Um einen schnellen Flüssigkeitsstrom durch die sämtlichen Zellen zu erzielen, der für die gute Wirkung erforderlich ist, stellen wir die Zersetzungszellen in einer treppenförmig aufsteigenden Reihe auf und verbinden alle Kathodenabteilungen, sowie alle Anodenabteilungen der Zellen durch Heber mit einander. Um das Niveau in allen Gefässen dabei unabhängig von der Zuflussmenge zu erhalten, werden die zu den tiefer stehenden Zellen führenden Heberschenkel um ein Stück aufwärts gebogen, welches gleich ist dem Höhenunterschiede zweier aufeinander folgenden Zellen.

Patentanspruch.

Bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer und Zink das Auslaugen der gepulverten, gerösteten oder geschmolzenen Schwefelerze mittels Ferrisulfats, welches in den Bädern selbst erzeugt wird, indem der Lauf des aus Kupfer- bzw. Zinksulfat und Ferrosulfat bestehenden Elektrolyts so geführt wird, dass von demselben zunächst die Kathodenzellen, um Kupfer oder Zink auszufällen, dann die durch nichtmetallische Diaphragmen von jenen geschiedenen, mit elektrolytisch unlöslichen Anoden versehenen Anodenräume zur Verwandlung des Ferrosulfats in Ferrisulfat und schliesslich das betreffende Erz durchströmt werden, worauf die regenerierte Flüssigkeit wieder den Kathodenzellen zugeführt wird.

D.R.P. Nr. 48959. Klasse 40.

Firma Siemens & Halske in Berlin.

Neuerung bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer und Zink.

Zusatz zum Patent Nr. 42243 vom 14. September 1886. Patentiert vom 3. Januar 1889 ab.

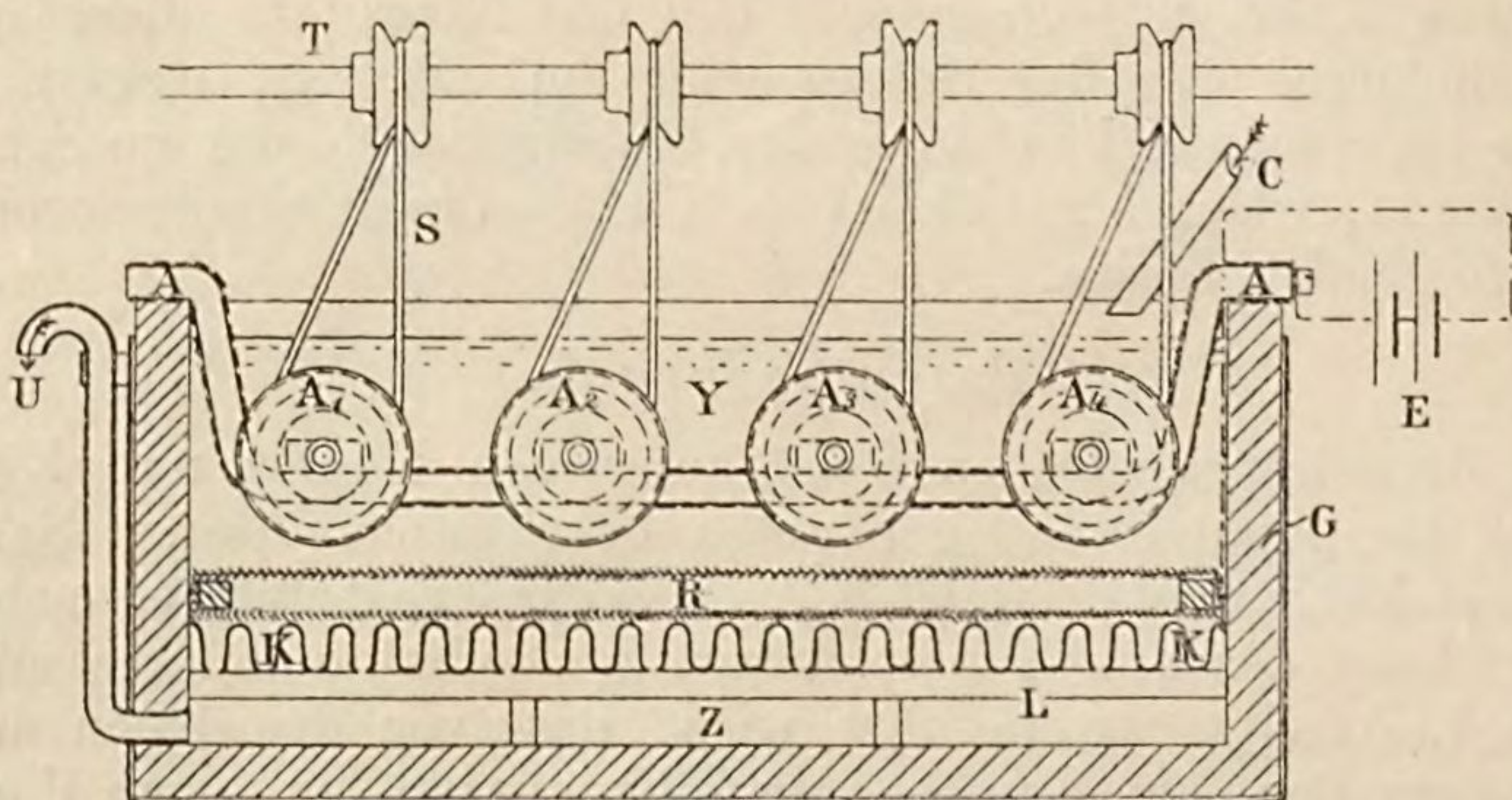
Bei der elektrolytischen Gewinnung von Kupfer (oder Zink) nach dem im Patent Nr. 42243 geschützten Verfahren wird der aus einer Lösung von Kupfersulfat und Ferrosulfat bestehende Elektrolyt durch Zellen geführt, welche durch leitende Membranen in gesonderte Kathoden- und Anodenabteilungen geteilt sind, und zwar geschieht dies

in der Weise, dass die Flüssigkeit zuerst alle Kathodenabteilungen hinter einander durchläuft — wobei durch den Strom ein grosser Teil des Kupfersulfats zerlegt und das Kupfer auf die Kathodenplatten niedergeschlagen wird —, sodann alle Anodenabteilungen nacheinander passiert, wobei durch die Stromwirkung das Eisenoxydul an den unlöslichen Anodenflächen zu Eisenoxyd oxydiert wird. Die entkupferte und jetzt Ferri- anstatt Ferrosulfat enthaltende Flüssigkeit wird darauf wieder mit gepulverten, gerösteten oder ungerösteten Erzen gemischt und ist dann befähigt, wiederum Kupfer unter Bildung von Kupfersulfat und gleichzeitiger Rückbildung des Ferri- in Ferrosulfat aus den geschwefelten Erzen zu lösen.

Gegenstand dieses Zusatzpatentes sind Neuerungen, sowohl in den Einrichtungen zur Lösung des Kupfers oder Zinks aus den gepulverten Erzen, als auch an Zersetzungszellen, wodurch die zusammengehörigen chemischen und elektrolytischen Prozesse beschleunigt und gesichert werden.

Die Lösung des Metalles durch die entkupferte oxydierte Flüssig-

Fig. 40.



keit geschah bisher in Filtriergefässen, welche mit dem Erzpulver gefüllt wurden und durch die man die Ferrisulfat haltende Flüssigkeit wiederholt hindurchgehen liess, oder in Reservoirs oder Bottichen mit Rührwerken oder in rotierenden Trommeln, in welchen man die Flüssigkeit mit dem Erzpulver längere Zeit in Bewegung erhält. Statt dieser umständlichen diskontinuierlich arbeitenden Einrichtungen benutzen wir schmale und niedrige, aber lange Rinnen aus Holz oder anderem passenden Material, welche der ganzen Länge nach mit gegen einander rotierenden Flügelwalzen versehen sind. Diese Flügelwalzen werden gegen einander gedreht und versetzen dadurch die ganze, die Rinne füllende Flüssigkeit in eine rotirende Bewegung in der Richtung des Querschnitts der Rinne. Hierdurch wird das zugleich mit der Flüssigkeit eingeführte Erzpulver suspendiert erhalten, ohne in der Richtung der Länge der Rinne (oder des Troges) verschoben zu werden. Eine Verschiebung in der Längsrichtung entsteht nur infolge der kontinuierlich an einem Ende der Flüssigkeit zu- und am anderen Ende abgeführten Flüssigkeit, und es lässt sich mithin die Dauer der Einwirkung

der oxydierten Lauge auf das Erzpulver beliebig durch die Grösse der Zufuhr neuer Flüssigkeit regulieren.

Da zur vollständigen Lösung des Metalles zuweilen die Erwärmung der Flüssigkeit erforderlich ist, so kann dieselbe durch eine Dampfrohre (oder mehrere solcher) aus Kupfer oder Blei bewirkt werden, welche die ganze Rinne oder nur einen Teil derselben durchläuft.

Die bisher benutzten elektrolytischen Zersetzungszellen, welche durch Membranen in positive und negative Abteilungen geteilt sind, leiden an den bekannten Uebelständen der trennenden Membranen bei elektrolytischen Operationen. Die Membranen haben entweder einen zu grossen Leitungswiderstand oder dieselben sind nicht haltbar genug, dehnen sich und gestatten den Ausbruch der Flüssigkeiten durch Diffusion oder Undichtigkeiten. In der Figur 40 ist eine Zersetzungszone dargestellt, welcher diese Uebelstände nicht anhaften. Ein flaches, aus Holz mit äusseren Bleiblechbezügen oder aus anderem passenden Material hergestelltes Gefäss ist mit einem falschen, durchlöcherten Boden versehen, auf welchem die Anode sich ausbreitet. Dieselbe kann aus passend gelagerten und leitend verbundenen Platten aus Retortenkohle bestehen oder aus durchlöcherten Bleiplatten, welche mit Retortenkohle in kleineren Stücken bedeckt sind, oder endlich aus einer stark gewellten Bleiplatte mit Löchern zum Abfluss der Flüssigkeit. Ueber die so gebildete und mit isolierten Zuleitungen versehene horizontale Anode wird eine Filterschicht angeordnet, welche den Zweck hat, Strömungen der die Anode berührenden und bedeckenden Flüssigkeit zu verhindern. Dieses Filter kann aus Filz oder einem anderen organischen oder unorganischen Stoff bestehen. Als Kathoden dienen die Mantelflächen von Cylindern, welche von dem Elektrolyten ganz bedeckt sind und durch wasserfeste Schnüre kontinuierlich langsam gedreht werden. Diese Walzen können aus einem Holzkern bestehen, der mit Wachs, Kitt oder dergleichen überzogen und dann mit einem leitenden Ueberzug bekleidet ist, welcher letzterem der Strom durch die kupfernen Walzenzapfen in passender Weise zugeführt wird.

Die regenerierte elektrolytische Flüssigkeit, aus Kupfer- und Ferrosulfatlösung bestehend, wird in kontinuierlichem, vielfach verzweigtem Strom der die Walzen bedeckenden Flüssigkeit zugeführt. Die Drehung der Walzen bewirkt die fortlaufende Mischung der Gesamtflüssigkeit bis zu dem die Anode bedeckenden Filter.

Patentansprüche.

Bei dem durch das Patent Nr. 42243 geschützten Verfahren:

1. Die Lösung des Metalls aus den gepulverten Erzen in rinnenförmigen Rührwerken, durch welche das Pulver suspendiert erhalten wird, so dass es mit der Flüssigkeit die ganze Rinne kontinuierlich langsam durchläuft.
2. Die Anordnung horizontaler Zersetzungszellen mit Anodenplatten aus Retortenkoks oder gewellten Bleiplatten am Boden und mit rotierenden Cylindern als Kathoden in der durch ein Filter von der Anodenflüssigkeit getrennten Kathodenflüssigkeit.

D.R.P. Nr. 53196. Klasse 40.

Hermann A. Seegall in Berlin.

Herstellung eines kupferhaltigen Elektrolyten.

Patentiert vom 13. Februar 1889 ab.

Kupferhaltige Materialien werden zunächst einer zweimaligen Behandlung mit Ferrichlorid unterworfen, und zwar das erste Mal so lange mit einer Ferrichloridlösung (Fe_2Cl_6) behandelt, bis das Ferrichlorid in Ferrochlorid (FeCl_2) und Kupfer in Cuprochlorid (Cu_2Cl_2) übergegangen ist, welches letztere sich ungelöst, aber suspendiert in der Lösung befindet, so dass es durch ein Filter von derselben getrennt werden kann; diese Lösung enthält die neben dem Kupfer in dem ausgelaugten Material vorhandenen Metalle. Darauf folgt die zweite Behandlung dieses auf dem Filter gewonnenen Cuprochlorids dadurch, dass man es mit metallischem Eisen (oder Kupfer oder einem anderen Reduktionsmittel) vermischt und eine Lösung von Ferrichlorid zubringt, welche mit Chlornatrium oder Chlorkalium (oder anderen die Lösung von Cuprochlorid bewirkenden Körpern) versetzt ist. Durch diese Behandlung geht das Cuprochlorid unverändert in Lösung über. Diese durch beide Auslaugungsprozesse erhaltenen Lösungen werden in getrennten Bädern elektrolytisch behandelt, in denen die Pole durch ein Diaphragma getrennt sind.

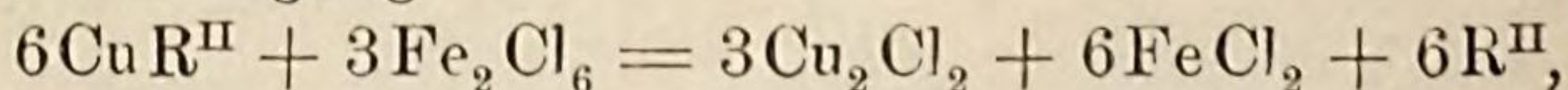
In beiden Fällen wird durch die Elektrolyse das Ferrochlorid (FeCl_2) wieder in Ferrichlorid (Fe_2Cl_6) verwandelt, so dass dessen Lösungen wieder von neuem zur Verwendung gelangen können.

Die Elektrolyse geschieht in beiden Fällen nach bekannten Regeln unter Anwendung elektrolytisch unlöslicher Anoden. An der Kathode werden aus der kupferhaltigen Lauge Kupfer, aus der kupferfreien Lauge die aus den Rohmaterialien in Lösung gegangenen Metalle gewonnen. Die Bewegung der Flüssigkeit in den Bädern geschieht von Kathodenzelle zu Kathodenzelle, von der letzten Kathodenzelle zur ersten Anodenzelle und sodann durch alle übrigen Anodenzellen.

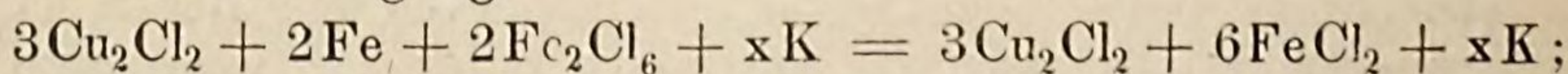
Die im beschriebenen Verfahren vor sich gehenden Reaktionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt, in denen R ein Metalloid, M ein Metall und xK eine beliebige Menge eines Körpers bezeichnet, welcher lösend auf Cuprochlorid (Cu_2Cl_2) wirkt.

a) Für solche Materialien, welche Metalloidverbindungen des Kupfers enthalten:

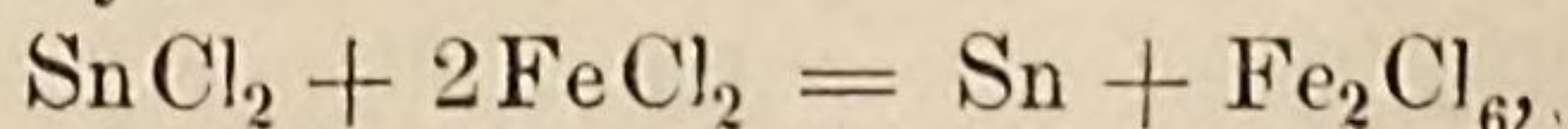
I. 1. Auslaugung:



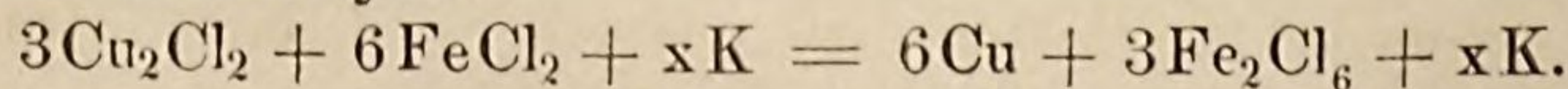
2. Auslaugung:



II. 1. Elektrolyse:

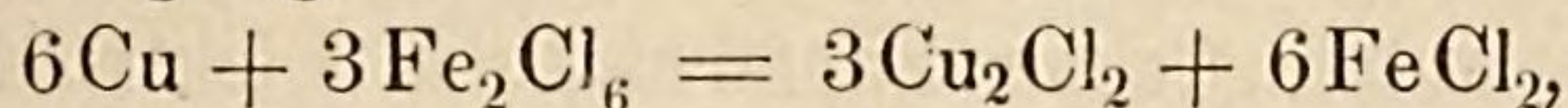


2. Elektrolyse:

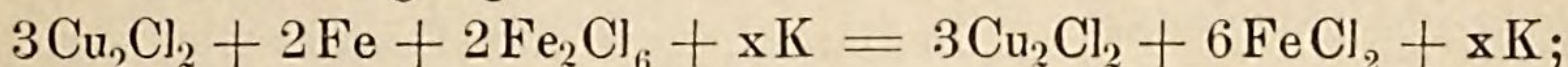


b) Für Hütten- und Schmelzprodukte, welche metallisches Kupfer enthalten:

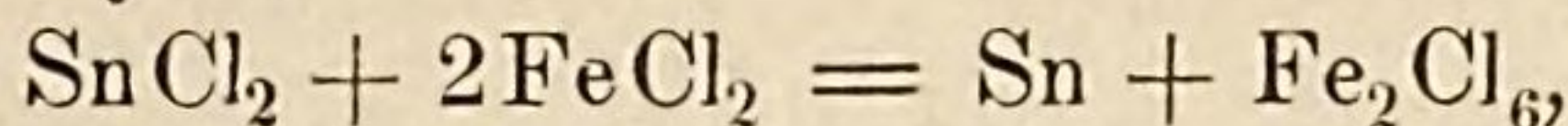
III. 1. Auslaugung:



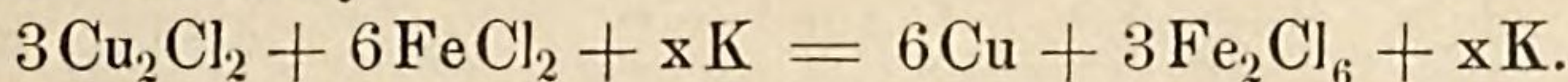
2. Auslaugung:



IV. 1. Elektrolyse:



2. Elektrolyse:



Das vorstehend beschriebene Verfahren hat vor den bekannten viele Vorteile, deren hauptsächlichsten die folgenden sind:

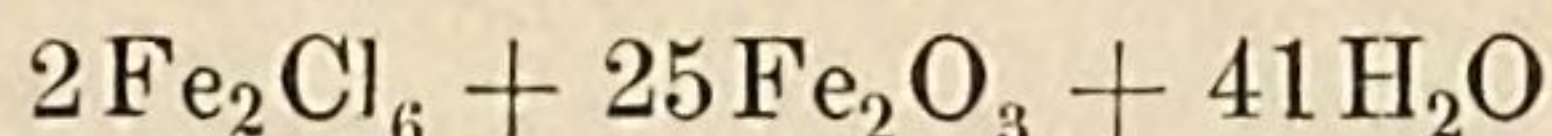
1. es ermöglicht die Verarbeitung von Materialien, welche neben Kupfer andere Metalle (Zink, Zinn etc.) enthalten, und leichte Trennung des Kupfers von diesen;

2. es liefert arsenfreie Kupferlaugen zur Kupfergewinnung;

3. die Niederschlagsarbeit des Kupfers beansprucht kaum die Hälfte des bis jetzt zur Kupfergewinnung nötigen elektrischen Effekts (pro Ampère 2,41 g Cu).

Die praktische Durchführung des Verfahrens sei an folgendem Beispiel erläutert:

Liegt ein Material, welches Kupfer, Zinn und Zink zusammen, entweder metallisch oder geschwefelt, enthält, zur Verarbeitung vor, so wird dasselbe entsprechend zerkleinert und in mehreren Bottichen durch mässig konzentrierte Ferrichloridlösung, welche mit Salzsäure schwach angesäuert wird, so lange ausgelaugt, bis das Ferrichlorid in Ferrochlorid übergegangen ist. Die entstandene Lösung enthält nun Ferrochlorid, Stannochlorid, Zinkchlorid (und event. alles Arsen) gelöst, während das Cuprochlorid nebst etwas in schwammiger Form ausgeschiedenem metallischen Kupfer (infolge der Anwesenheit der beiden anderen Metalle) und das sich deshalb bildende und gleichfalls auscheidende Eisenoxychlorid, dessen Formel:



ist (eventuell auch Schwefel), darin suspendiert (also ungelöst) ist. Diese Lösung wird durch ein Filter gegeben, auf welchem das Ungelöste zurückbleibt. Alsdann wird die Lösung mit metallischem Zink behandelt, durch welches das Zinn metallisch ausgeschieden wird. Die Lösung, welche jetzt noch Ferrochlorid und Zinkchlorid enthält, geht nun in elektrolytische Bäder zur Gewinnung des Zinks.

Das auf dem Filter (eventuell mit Schwefel) zurückgebliebene Cuprochlorid (Cu_2Cl_2) wird mit metallischem Kupfer (oder Eisen) zusammen in Bottichen durch eine schwach salzsaure gesättigte Ferrichloridlösung, welcher — um Cuprochlorid in Lösung zu halten — Chlorcalcium, Chlornatrium oder dergleichen in hinreichender Menge beigegeben ist, so lange ausgelaugt, bis dieses Ferrichlorid in Ferrochlorid umgewandelt ist. Alsdann geht diese Lauge durch ein Filter, um den suspendierten Schwefel abzusetzen, und dann in die elektro-

lytischen Bäder zur Gewinnung des Kupfers. Der Weg, welchen diese Lauge, sowie die zur Zinkgewinnung bestimmte durch die Bäder nimmt, ist folgender:

Von der Kathodenzelle des ersten Bades zur Kathodenzelle des zweiten, von hier zur Kathodenzelle des dritten Bades u. s. f.; von der Kathodenzelle des letzten Bades in die Anodenzelle des ersten, von hier in die Anodenzelle des zweiten Bades u. s. f.; von der letzten Anodenzelle wieder zum frischen Auslaugen in die Bottiche. Der beim Auslaugen zurückbleibende Schlamm kann auf Edelmetalle verarbeitet werden. Ist das zu verarbeitende Material zinkfrei, so wird das Zinn elektrolytisch niedergeschlagen bzw. gewonnen.

Die vom Cuprochlorid (Cu_2Cl_2) abfiltrierte Lösung enthält je nach der Beimengung von Arsen oder anderen Verunreinigungen geringe Mengen von Kupfer. Diese Lösung wird zum Zweck der Ausscheidung des noch darin gelösten Kupfers mit Eisen behandelt und alsdann der Elektrolyse in Bädern unterworfen, welche wie die oben bezeichneten eingerichtet sind.

Es ist in obiger Beschreibung die Auflösung des Cuprochlorids unter Zusatz von einem Halogensalz oder einer Halogensäure mit Ferrichlorid und in Gegenwart eines Reduktionsmittels (Metall) beschrieben. Man kann natürlich auch die andere Eisenchlorverbindung (Ferrochlorid) benutzen und braucht dann kein Reduktionsmittel hinzuzusetzen, da ja letztere Chloreisenverbindung schon dieser reduzierenden Wirkung ausgesetzt worden ist.

Man kann auch die Eisenchlorverbindung, welche ja erst beim elektrolytischen Prozess, entweder gemischt mit Cuprochlorid oder durch Diaphragma von demselben getrennt, ihre Rolle spielt, erst bei diesem Endprozess zusetzen.

In dem folgenden Patentanspruch verstehe ich unter kupferhaltigen Materialien nicht nur solche, welche Kupfer in metallischem Zustande enthalten, sondern auch Legierungen mit anderen Metallen und Verbindungen mit Metalloiden, und insbesondere verstehe ich darunter Erze, Hüttenprodukte, Schmelzprodukte und metallische Abfälle.

Patentanspruch.

Das Verfahren der Gewinnung eines kupferhaltigen Elektrolyten aus kupferhaltigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass durch Auslaugung der Materialien mit Ferrichlorid unlösliches Cuprochlorid erhalten, von der Lösung abgetrennt und durch Zusatz eines Halogensalzes oder einer Halogensäure als Cuprochlorid unverändert gelöst wird.

D.R.P. Nr. 53782. Klasse 40.

Dr. Karl Hoepfner in Giessen.

Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfer aus Lösungen unter Benutzung zweier getrennter Ströme von möglichst eisenfreien kupferchlorürhaltigen Halogensalzen.

Patentiert vom 2. März 1888 ab.

Um auf elektrolytischem Wege kupferhaltige Laugen, Erze und Hüttenprodukte, welche auch Silber enthalten können, zu gute zu machen, verfährt man in folgender Weise:

Den durch ein geeignetes Diaphragma von einander getrennten Anoden und Kathoden eines elektrolytischen Bades werden zwei getrennte Ströme von Kupferchlorür, gelöst in Laugen eines Halogen-salzes, wie Kochsalz, in regulierbarer Menge konstant zugeführt. Die Kathoden bestehen aus zwei Kupferblechen, die Anoden aus Kohle.

An den Kathoden scheidet sich etwa vorhandenes Silber und Kupfer ab. 1 Amp. giebt pro Stunde 2,36 g Kupfer, also doppelt so viel als bei der Elektrolyse von Kupfersulfat.

An den Anoden bildet sich unter Entbindung einer positiven elektromotorischen Kraft aus Kupferchlorür das Chlorid. Dies lässt sich, durch Behandlung mit Schwefelkupfererzen, wieder zu Kupferchlorür reduzieren und regenerieren: $\text{CuCl}_2 + \text{CuS} = \text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$.

Falls die Laugen durch Behandlung eisenhaltiger Rohmaterialien Eisen aufgenommen haben sollten, so wird das letztere, wenn zu reichlich geworden, möglichst entfernt. Es kann dies in bekannter Weise durch Kupferoxyd oder kupferoxydhaltige Erze geschehen.

Patentanspruch.

Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Kupfer aus Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig zwei Ströme von möglichst eisenfreiem Kupferchlorür, gelöst in Halogensalzen (Kochsalz etc.), an den Elektroden vorbeigeführt werden — der eine an den Anoden, der andere an den Kathoden — so dass an den Kathoden Kupfer bzw. auch Silber ausgefällt wird, während an den elektrolytisch unlöslichen Anoden eine zum Auslaugen von Erzen und Hüttenprodukten geeignete Kupferchloridlösung gewonnen wird, welche nach der Ueberführung des Kupferchlorids in Kupferchlorür wieder zur Elektrolyse benutzt werden kann.

Oesterreichische Patente.

A. Rovello. Verfahren und Apparat zur Behandlung kupferhaltiger Massen behufs Gewinnung von galvanisch niedergeschlagenem (elektrolytischem) Kupfer. 26. Sept. 1888.

Englische Patente.

Nr. 11267. H. Wiggin, H. A. Wiggin, A. Smeaton und W. W. Wiggin. Abscheidung von Kupfer, Nickel und Kobalt aus Metallkompositionen mittels Elektrizität und Nutzbarmachung der dabei rückständigen Produkte. 14. Aug. 1884.

Nr. 12725. E. Marchese. Verfahren zur elektrischen Gewinnung von Kupfer aus seinen Erzen. 23. Sept. 1884.

Nr. 15988. W. Elmore, A. St. Elmore und Harrett. Neuerungen in dem Verfahren und an den Apparaten zur Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen, besonders zur Behandlung des Kupfersteines und ähnlicher Massen, sowie zur elektrolytischen Reinigung von Kupfer und zur Darstellung von Schwefelsäure durch elektrolytische Wirkung. 29. Dez. 1885.

Nr. 14270. E. Emerson. Neuerungen an den Mitteln oder den Apparaten zur Erzeugung von Kupferblech durch Elektrofällung. 20. Okt. 1887.

Amerikanische Patente.

Nr. 319687. M. G. Farmer. Elektrolytische Fällung von Kupfer. 9. Juni 1885.

Nr. 333815. Body. Siehe unter Edelmetallen.

Nr. 377484. E. S. Hayden. Elektrolysieren von Kupfer. 7. Febr. 1888.

Belgische Patente.

Nr. 2390. Liepmann. Siehe unter den Edelmetallen.

Italienische Patente.

A. Lombard. Elektrolytisches Verfahren zum Ausziehen von Kupfer und Gold aus ihren Erzen. II. Quartal 1887.

Gewinnung von Nickel.

Für die Gewinnung von Nickel auf nassem Wege ist zu vergleichen das Verfahren von André unter Allgemeines über elektrolytische Metallgewinnung auf nassem Wege, D.R.P. Nr. 6048, für Gewinnung auf feuerflüssigem Wege: Allgemeines über elektrolytische Schmelzprozesse das Verfahren von Menges, D.R.P. Nr. 40354.

Englische Patente.

Nr. 3923. H., H. A. Wiggin und A. S. Johnstone. Herstellung von Nickel und Kobalt. 27. März 1885.

Nr. 11267. Siehe unter Kupfergewinnung aus Erzen etc.

Siehe amerikanisches Patent Nr. 333815 von Body unter Edelmetallen.

Gewinnung von Silber.

Vergl. unter Allgemeines über elektrolytische Metallgewinnung auf nassem Wege das Patent Nr. 38193 von Leuchs.

Silbergewinnung aus Werkblei und gleichzeitige Reindarstellung des Bleis bezweckt das Entsilberungsverfahren von Keith (engl. Pat. Nr. 2017 vom 20. Mai 1878). Das zu raffinierende Blei wird in Platten gegossen und dient, in Musselinsäcke gehüllt, als Anoden in einer Flüssigkeit von Bleisulfat und essigsaurem Natron. Die Flüssigkeit wird in Cirkulation erhalten. Der in den Säcken der Anoden verbleibende Schlamm wird auf Silber verarbeitet.

Englische Patente.

Nr. 16554. B. Möbius. Elektrolytische Raffinierung von Silber u. s. w. 16. Dez. 1884.

Nr. 6371. D. E. Fitz-Gerald. Gewinnung von Silber aus Metallverbindungen. 15. April 1884.

Gewinnung von Zink.

Von früher erwähnten Methoden kommen für Zinkgewinnung in Betracht das Verfahren von Marchese (vergl. Allgemeines über elektrolytische Metallgewinnung auf nassem Wege, D.R.P. Nr. 22429), das Verfahren von Leuchs (ebenda D.R.P. Nr. 38193), die Patente von Cowles (ebenda Nr. 33672 und 34730) und die beiden Patente von Siemens & Halske (vergl. Gewinnung von Kupfer Nr. 42243 und Nr. 48959).

D.R.P. Nr. 14 256. Klasse 40.

C. Luckow in Deutz.

Verfahren zur Abscheidung von metallischem Zink aus seinen Lösungen, behufs Gewinnung im Grossen, mittels des elektrischen Stromes.

Patentiert vom 20. April 1880 ab.

Wenn man durch eine neutrale und fast neutral gehaltene Lösung eines Zinksalzes einen elektrischen Strom leitet, so scheidet sich bekanntlich am negativen Pol metallisches Zink ab.

Die Form, in welcher die Abscheidung des metallischen Zinks erfolgt, richtet sich vornehmlich nach der Konzentration der Lösung und nach der Stärke des elektrischen Stromes; mit dem Wachsen beider geht die regulinische Form des abgeschiedenen Metalles bei gleichbleibender Grösse und Entfernung der Pole mehr und mehr in die körnige bis feinkörnige über.

Da diese letztere Form für die massenhafte Abscheidung des Zinks die vorteilhafteste ist, und das körnig gefällte Metall auch zu manchen chemischen Zwecken eine passende Verwendung finden kann, da ferner konzentrierte Lösungen den Strom besser leiten als verdünnte, so benutzt man zur Elektrolyse hauptsächlich konzentrierte Zinklösungen bis zu einem Gehalt von 20 bis 30 Prozent Zink und stellt solche Lösungen her entweder durch Auflösen von Zink enthaltenden Erzen, Röst- oder Hüttenprodukten in Säuren, oder z. B. das Chlorzink, nach dem Verfahren von D. Gurlt, oder aber auch mittels der reduzierenden oder der oxydierenden Wirkung des elektrischen Stromes, am vorteilhaftesten unter Mitwirkung der Wärme (siehe unten).

Als Kathoden benutzt man viereckige Metallbleche oder Platten, am besten aus Zink, oder aber auch die nachstehend beschriebenen, mit Koks gefüllten Gitterkästen oder korbartigen Behälter.

Die Anoden werden aus Gemengen von zinkhaltigen Erzen, Röst- und Hüttenprodukten mit Kohle, oder auch aus Kohle allein hergestellt.

Als Kohle benutzt man am vorteilhaftesten aschenarme, harte, dichte und gut durchgeglühte Kohle in Nussgrösse und darunter.

Diese Gemenge, oder auch die Koks allein, werden in viereckigen, sogenannten Gitterkästen, oder in viereckigen, korbartigen Behältern dicht aufeinander aufgeschüttet und oben mit schweren Metallstücken, an welchen die Pole befestigt werden, beschwert.

Um das unter den Kathoden sich ansammelnde metallische Zink

leichter aus den Fällkästen herausnehmen zu können, befinden sich unter den negativen Polen sogenannte Sammelkästen.

Dieselben bestehen aus hölzernen, mit Blei beschwerten Rahmen von etwa 0,1 m Höhe und 0,4 bis 0,5 m Breite; sie sind unten mit einem starken Gewebe oder Flechtwerk überzogen und ebenfalls zum Aufziehen eingerichtet.

Wendet man statt der viereckigen Fällkästen hölzerne Bottiche an, so werden die den negativen Pol bildenden Bleche passend gebogen und an einem mit dem negativen Pol des Stromerzeugers verbundenen Metallstab befestigt, welcher an dem inwendigen, oberen Rande des Bottichs herumläuft, während die Behälter für die Anoden aus cylinderförmigen Gitterkästen oder aus ähnlichen, korbartigen Behältern bestehen, wie die früher beim Sappieren benutzten sogenannten Wälzkörbe.

Der Gang des Betriebes ist nun folgender:

Nachdem die Sammelkästen an den für sie bestimmten Stellen in den Fällkasten eingesetzt sind, wird der Rahmen auf den letzteren aufgelegt, und werden die Anoden und Kathoden eingestellt. Darauf wird die Zinklösung langsam bis zur geeigneten Höhe in die Fällkästen eingelassen, und der Strom durch Befestigung der positiven und negativen Poldrähte an den Anoden und Kathoden geschlossen.

Sobald das an den Kathoden sich abscheidende, metallische Zink anfängt, warzen- oder baumartige Ansätze zu bilden, werden die letzteren abgestossen, damit sich keine Brücke für den Strom nach den Anoden hin bilden kann. Der sich auf der Oberfläche der Zinklösung an den Polen bildende Schaum wird von Zeit zu Zeit in kleinere Behälter abgeschöpft, worin er langsam zerfließt.

Hat sich eine reichliche Menge Zink in den Sammelkästen angehäuft, so werden zuerst die Kathoden, dann die Sammelkästen aufgezo- gen, das darin befindliche Zink wird gewaschen und in dünnen Schichten an der Luft getrocknet.

Nimmt man die Fällung des Zinks in Bottichen vor, so unterbricht man den Strom, wenn sich eine solche Menge von Zink auf dem Boden derselben angesammelt hat, dass der Betrieb dadurch gestört wird, lässt die Lösung ab und zieht das gefällte Zink heraus.

Diese Unterbrechungen des Betriebes benutzt man zweckmässig dazu, die Zinklösung nötigenfalls zu entsäuren und ihre frühere Konzentration wieder herzustellen.

Unterwirft man schwefelsaure Zinklösungen der Elektrolyse, so ist auf das Neutralhalten der Lösungen ganz besonders zu achten, weniger notwendig ist diese Vorsicht bei der Elektrolyse von Chlorzinklösungen, weil in diesen Lösungen selbst bei Anwendung von Anoden aus reiner Kohle nur eine geringe Menge von freier Salzsäure, hervorgerufen durch die Wirkung des Chlors und der Kohle auf Wasser, sich bildet. Die letztere wird in den Chloridlösungen merklich verzehrt.

Eine Unbequemlichkeit hat die Elektrolyse der Chloridlösungen bei Anwendung solcher Anoden aus Kohle derart, dass infolge der Bildung des freien Chlors sich dasselbe zum Teil in der Lösung verbreitet, zum Teil sich verflüchtigt und dann in den Arbeitsräumen lästig wird.

Um das Chlor fortzuschaffen bzw. zu verwerten, stehen zwei

Methoden zur Verfügung, eine, welche auf einem rein mechanischen, eine andere, welche hauptsächlich auf einem chemischen Verfahren beruht.

Die erstere besteht in dem Einpressen von atmosphärischer Luft in die Lösung, und zwar am geeignetsten unter die Anoden, und Aufsaugen der Gase mittels Trichterkästen, die mit Wasserglas imprägniert sind und über den Anoden stehen; die andere in der Einführung von schwefliger Säure in die Lösung; beide Methoden dienen gleichzeitig dazu, die Wirkung der Polarisation abzuschwächen.

Das an den Anoden auftretende Chlor kann jedoch in einzelnen Fällen eine sehr passende Verwertung finden.

Zunächst kann das bei der Elektrolyse von Salzsäure oder von schwach sauer gehaltenen Chloridlösungen auftretende Chlor dazu dienen, das in den Zinklösungen etwa vorkommende oder sich bildende Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, in welcher Form das Eisen leicht aus den Zinklösungen abgeschieden werden kann, und ferner ist es bei Anwendung von Anoden, welche aus einem Gemenge von Kohle (Koks) mit Blende bestehen, möglich, mittels Elektrolyse von Chloridlösungen das in den Blenden enthaltene Zink aufzulösen und in metallischer Form abzuscheiden.

Eine sehr passende Lösung für die Gewinnung des Zinks direkt aus der Blende ist eine mässig konzentrierte, schwach sauer gehaltene Kochsalzlösung.

Patentanspruch.

Neuerungen in der Abscheidung von metallischem Zink aus seinen Lösungen behufs seiner Gewinnung im Grossen mittels des elektrischen Stromes, und zwar unter Anwendung eines positiven Poles:

1. aus zinkhaltigen Erzen, Röst- und Hüttenprodukten, gemengt mit Kohle (Koks), und
2. aus Kohle allein.

D.R.P. Nr. 21 775. Klasse 40.

Léon Létrange in Paris.

Neuerungen in dem Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung des Zinks aus Erzen.

Patentiert vom 8. Juli 1881 ab.

Wenn ich Blende zu behandeln habe, so röste ich sie zunächst; anstatt aber durch scharfes Rösten und heftiges Feuer, welches die sich bildenden Sulfate zersetzt, den Schwefel auszutreiben, vollführe ich die Operation bei einer sehr mässigen Wärme und mit der nötigen Vorsicht, um das Schwefelzink in Zinkvitriol zu verwandeln und dabei so wenig wie möglich Schwefeldämpfe in die Luft verloren gehen zu lassen. Man kann sogar Galmei anwenden, sei es im Rösten selber oder in einem Schachte des Rauchweges zwischen Ofen und Schornstein, um die schweflige Säure und Schwefelsäure, welche durch Rösten erzeugt werden, zu absorbieren.

Für das Rösten kann ich alle die verschiedenen Apparatsysteme

anwenden, welche üblich sind, wie Reverberieröfen, Kaskaden- und Schachtöfen; sogar das Rösten in Haufen kann Anwendung finden.

Der durch Rösten der Blende auf diese Weise erzeugte Zinkvitriol wird in Wasser aufgelöst und der zersetzenden Wirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt, welcher letztere das Zink in metallischem Zustande niederschlägt und die Säure des zersetzten Salzes disponibel macht.

Behandelt man Blende allein, so erzeugt man eine überschüssige Menge Schwefelsäure oder schweflige Säure, woraus man, abgesehen von der Zinkgewinnung, Nutzen ziehen kann.

Aber diese Säure kann auch wieder und immer wieder angewendet werden, um neue Quanten Zinkoxyd aufzulösen.

Behandelt man Galmei oder Zinkoxyd, so genügt es, bei ihrer Röstung Blende in hinreichender Menge einzuführen, um durch das von mir oben beschriebene Verfahren ein solches Quantum Schwefelsäure oder schweflige Säure zu erzeugen, welches zur Bildung des permanenten Bades von schwefelsaurem oder schwefligsaurem Zinksalze erforderlich ist, sowie zur Ausgleichung der durch die Kombination mit den fremden, im Erze enthaltenen Bestandteile und der Durchfeuchtung der Rückstände entstehenden Verluste.

In allen Fällen kann man in den Rückständen das Blei, Silber und andere im Erze enthaltenen nützlichen Stoffe gewinnen.

Das Mineral, welches entweder aus Blende besteht, die in den oben bezeichneten Verhältnissen geröstet ist, oder aus einer Mischung in bestimmten Proportionen von Blende und Galmei oder Zinkoxyd wird in eine Serie von Bassins gebracht, die in unbestimmter Anzahl so nebeneinander placiert sind, um miteinander in Verbindung zu stehen.

Die Operation findet successive bei jedem Bassin statt, welches, nachdem es das letzte gewesen, worin sich die Flüssigkeit mit schwefelsaurem Zinksalz vollkommen gesättigt hat, im Range avanciert und das erste wird, das sein Erz erschöpft, indem es die saure Flüssigkeit empfängt und, nachdem es ausser Verbindung gesetzt ist, geleert und von neuem mit Erz gefüllt wird.

Das mit schwefelsaurem Zinksalz gesättigte Wasser, welches aus dem oben beschriebenen Apparat abfließt, läuft in ein Reservoir. Letzteres dient dazu, in normaler Art die Bassins zu speisen, in welchen die Niederschlagung des Zinks durch Elektrizität geschehen soll.

Dieses Reservoir ist auf einem niedrigeren Niveau placiert, als das der Lösungsbassins, um deren Produkt durch einfaches Abfließen aufzunehmen.

In diesem Reservoir oder in speziell für diesen Zweck daneben arrangierten Bassins kann man durch die bekannten Methoden das schwefelsaure Zinksalz von den fremden Bestandteilen reinigen, deren Gewinnung entweder Nutzen gewährt oder deren Entfernung für Erzielung eines reinen Zinkmetalles ohne Beimischung vorteilhaft ist.

Das Blei und das Silber, welches sich gewöhnlich im Zinkerz vorfinden, gehen nicht verloren, wie dies bei dem Verfahren auf trockenem Wege geschieht, sondern sie werden aus den Rückständen der Lösung gewonnen, indem man diese Rückstände aus den Bassins herausnimmt und event. einem besonderen Verfahren unterwirft.

Diese Bassins zur Elektrolyse bestehen aus Holzbottichen, die inwendig mit Blei, Glas, Steingut, überpechtem Mauerwerk oder irgend einem anderen Material bekleidet sind, welches der zerfressenden Wirkung der Schwefelsäure widersteht.

In diesen Bassins ist eine Serie von dünnen Zinkblättern angebracht, die als Kathoden dienen, auf denen das Zink sich niederschlägt, und deren Oberflächen der elektrischen Kraft, über welche man verfügt, proportionell sein müssen.

Die Kathoden können aus poliertem Kupfer oder Messing bestehen, von denen das darauf sich ablagernde Zinkmetall leicht frei zu machen ist.

Gegenüber einer jeden Kathode ist eine Anode aus Kohle, Platin, Blei oder einem anderen Elektrizität leitenden Stoff placiert, der seiner Natur nach oder durch einen geeigneten Ueberzug von der Schwefelsäure nicht angegriffen wird.

Die Lösung des schwefelsauren Zinksalzes wird durch Röhren in regelmässiger Weise und bestimmten Quanten nach dem Boden der Niederschlagsbassins geleitet.

Das in metallischem Zustande auf den Kathoden niedergeschlagene Zink macht durch die Zersetzung des schwefelsauren Salzes ein entsprechendes Quantum Schwefelsäure frei, welche sich über dem schwefelsauren Salze, das eine grössere Dichtigkeit besitzt, an der Oberfläche des Bades placiert.

In dem Verhältnis der Zuführung von schwefelsaurem Salz am Boden des Bassins fliesst der fortwährend sauer werdende obere Teil des Bades durch Oeffnungen ab; das zugeführte schwefelsaure Salz dient dazu, dem Bade das Zink in der Masse zu ersetzen, als es demselben durch die Niederschlagung entzogen wird.

Vermittelst dieser beständigen Strömung erhält man das schwefelsaure Salzbad in dem geeigneten Grade der Konzentrierung und Säure, und die Produktion des Zinks ist eine regelmässige.

Die von der oberen Partie des Bades abfliessende saure Flüssigkeit wird direkt auf die Erzhaufen geleitet oder noch besser in ein spezielles Reservoir, wo ihr Säuregrad jeden Augenblick geprüft werden kann.

Erstreckt sich die Behandlung speziell auf Blende und wird dadurch eine grössere Menge von Säure erzeugt als das Erz absorbieren kann, so wird die überflüssige Säure aus dem Bassin abgenommen und für irgend eine Fabrikation verwertet oder durch die bekannten Verfahrungsarten in verkäuflichen Zustand gesetzt.

In manchen Fällen und ganz besonders, wenn man sehr reinen Galmei behandelt oder Zinkoxyde, die von der Schmelzung des Metalles herrühren, kann man die von mir oben beschriebenen Dispositionen vereinfachen.

In solchem Falle löst man das Erz oder die Metallasche in demjenigen Bassin, in welchem das Niederschlagen des Zinks unter der Wirkung des elektrischen Stromes stattfindet. Zu diesem Zweck besteht der Apparat ausser der Kraftmaschine und der elektrischen Maschine nur aus einer Serie von zusammengefügt Gefässen, von denen das eine dazu bestimmt ist, die Anode, umgeben von dem Angriffsmaterial, zu empfangen und das andere Gefäss, die Kathode, auf welchem sich das Zink niederschlägt. Das eine der Gefässe, welches

in dem anderen enthalten ist, muss aus einer porösen Masse hergestellt sein, wie Porzellan, Steingut, gebranntem Thon oder Gewebe, derart, um zu verhindern, dass das niedergeschlagene Zink durch das Erz verunreinigt werde.

Das Mineral oder Zinkoxyd, welches ein schlechter Leiter der Elektrizität ist, wird mit einem kleinen Quantum Kohle gemischt, welche letztere als guter Elektrizitätsleiter die Verbindung der ganzen Masse mit der Anode vermittelt und die Lösung erleichtert.

Behandelt man Metallasche, Metallschaum oder Schmelzrückstände des Zinks, so bildet die darin enthaltene Metallmenge eine lösliche Anode und trägt zur Vermehrung des Zinkniederschlages auf der Kathode bei.

Patentanspruch.

Fällung des Zinks auf elektrolytischem Wege aus seiner Sulfatlösung unter stetem Zufluss der letzteren in das Fällgefäss und unter kontinuierlichem Abfluss der abgeschiedenen Schwefelsäure oben aus dem Fällgefäss.

D.R.P. Nr. 24682. Klasse 40.

R. P. Herrmann in Berlin.

Verfahren zur Darstellung von Zink auf elektrolytischem Wege aus Doppelsalzen des Zinksulfates der Alkalien und alkalischen Erden.

Patentiert vom 24. April 1883 ab.

Nach den bisher bekannten Methoden, Zink aus seinen Lösungen auf elektrolytischem Wege auszuscheiden, ist diese Arbeit bisher immer nur unter Verwendung von Haloidsalzen gelungen, und zwar haben sich unter denselben nur die Cyanverbindungen als wirklich den Erfolg sichernde Verbindungen erwiesen.

Für hüttenmännischen Betrieb, in welchem grosse Massen schwefelsauren Zinkoxyds zur Verarbeitung gelangen müssen, macht deren Umwandlung in Cyanverbindungen durch die Umständlichkeit der dazu nothwendigen Arbeiten und durch den hohen Preis des Cyankaliums die Verwertung des Zinks unmöglich.

Mein Verfahren geht nun dahin, das schwefelsaure Zinkoxyd in ein Doppelsalz mit Hilfe eines schwefelsauren Alkalis oder Erdalkalis, wie oben angegeben, zu verwandeln.

Der Preis dieser Materialien erreicht kaum Prozente des Preises des Cyankaliums und gestattet, durch einfachen Zusatz dieser schwefelsauren Alkalien oder Erdalkalien, unter der Einwirkung des elektrischen Stromes, ohne Schwierigkeiten die Abscheidung des metallischen Zinks aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure.

Patentanspruch.

Verfahren, Zink auf elektrolytischem Wege in regulinischer Form aus verdünnten schwefelsauren Zinkoxydlösungen mit Hilfe eines Zusatzes von schwefelsauren Alkalien oder Erdalkalien, und zwar von schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Ammonium, schwefelsaurem Strontium, schwefelsaurem Magnesium, schwefel-

saurem Aluminium, welche einzeln oder auch in Mischungen untereinander angewendet werden, unterscheiden.

D.R.P. Nr. 26091. Klasse 40.

R. P. Herrmann in Berlin.

Verfahren zur Darstellung des Zinks aus Erzen auf elektrolytischem Wege.

Zusatzpatent zu Nr. 24682 vom 24. April 1883. Patentiert vom 26. Juni 1883 ab.

Mein Verfahren der Zinkgewinnung aus Erzen, welches sich an das in meinem Patente Nr. 24682 beschriebene Verfahren zur Darstellung von Zink auf elektrolytischem Wege anschliesst, besteht darin, die Zinkerze vorzugsweise mit Mineralsäuren aufzulösen und durch Zusatz des entsprechenden Alkali- oder Erdalkalisalzes, wie auch von Mischungen derselben das gelöste Zink in ein Doppelsalz zu verwandeln, das nun ohne Schwierigkeit die Reduktion des Metalles mit Hülfe des elektrischen Stromes gestattet.

Patentanspruch.

Verfahren zur Darstellung von Zink aus mit Säuren behandelten Erzen auf elektrolytischem Wege nach vorheriger Umwandlung des gelösten Zinks in alkalische und erdalkalische Doppelsalze.

D.R.P. Nr. 33107. Klasse 40.

R. P. Herrmann in Berlin.

Verfahren zur Herstellung reinen Zinkes aus unreinem Zink durch Elektrolyse.

Zusatz zum Patent Nr. 24682 vom 24. April 1883. Patentiert vom 14. September 1884 ab.

Zur Herstellung des chemisch reinen Zinkes wird das im Handel vorkommende neue oder auch schon gebrauchte unreine Zink zu Platten geschmolzen, welche als Anoden dienen sollen; ferner werden Zinkbleche aus chemisch reinem Zink als Kathoden benutzt.

Zur Vermittelung des Stromes dient als elektrischer Leiter eine Lösung eines Zinkdoppelsalzes mit einem Alkali einschliesslich des Ammoniaks oder einem Erdalkali. Durch die Einwirkung des elektrischen Stromes wird Zink von den Anodenplatten an die Kathoden transloziert, wobei bei geeigneter Konstitution der Lösung die fremden Bestandteile teils unlöslich gefällt, teils durch den stets vorhandenen Ueberschuss von Zink an kompakter Ablagerung an den Kathoden gehindert werden, folglich chemisch reines Zink erhalten werden muss.

Patentanspruch.

Bei dem durch das Patent Nr. 24682 geschützten Verfahren der elektrolytischen Zinkgewinnung anstatt der dort vorausgesetzten unangreifbaren Anoden die Benutzung von Zinkanoden, welche aus unreinem Zink, wie solches im Handel vorkommt, durch Umschmelzen hergestellt werden.

D.R.P. Nr. 29900. Klasse 40.
Martin Kiliani in München.

Zinkgewinnung durch Elektrolyse.

Patentiert vom 11. März 1884 ab.

Eine mit Ammoniumkarbonat versetzte Ammoniaklösung wird mit den zinkischen Materialien (präzipitiertem Zinkoxyd, Galmei, Zinkasche, Zinkstaub, zinkischen Ofenbrüchen) in mit Blei ausgekleideten Holzbottichen digeriert und gelangt dann, nach der Sättigung mit Zink, durch geeignete Filter in ein Reservoir, aus dem sie kontinuierlich in die einzelnen Elektrolysierkästen geleitet wird.

Hier wird durch den elektrischen Strom ein Teil des Zinks in metallischem kompakten Zustande auf der Kathode abgeschieden, während sich an der Anode eine dem abgeschiedenen Zink äquivalente Menge Sauerstoff entwickelt. Die Kathoden sind Zink- oder Messing-, die Anoden Eisenbleche. Die Lauge passiert die Elektrolysierkästen in kontinuierlicher Cirkulation mit einer Geschwindigkeit, die von ihrem Zinkgehalt und der Stromdichte an den Elektroden abhängig ist.

Die aus den Elektrolysierkästen abfliessende Lauge wird hierauf in einem tiefer liegenden Reservoir gesammelt und durch Pumpen wieder in die mit den zinkischen Materialien gefüllten Sättigungskästen zurückgeschafft.

Sämtliche Kästen und Reservoirs sind bedeckt oder luftdicht verschlossen.

Das erhaltene Zink ist bei der Anwendung grösserer Stromdichten krystallinisch von weissem Glanz, bei geringeren Stromdichten mattgrau. Ueberschreitet die Stromdichte ein bestimmtes Maximum und Minimum, welches abhängig ist von der Konzentration und dem Zinkgehalt der Lösung, so tritt von Wasserstoffentwicklung begleitete Schwammbildung ein. Das gewonnene Zink ist von grosser Reinheit.

Reicher Galmei, Zinkasche, Zinkstaub und zinkhaltige Ofenbrüche können nach entsprechender Zerkleinerung direkt verarbeitet werden. Bei sehr armen Galmeisorten, deren Verunreinigungen zu viel Ammoniak festhalten und dem Prozess entziehen würden, muss das Zink unter Anwendung billigerer Extraktionsmittel (z. B. Chlorcalcium nach Junghann, Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuss. Staate, Bd. 15, S. 238) extrahiert und dann in Zinkoxyd übergeführt werden. Zinkvitriol und Chlorzinklaugen jeder Konzentration werden (erstere nach vorheriger Abscheidung der Schwefelsäure mit Chlorcalcium nach Rivière de la Souchère) mit Aetzkalk gefällt, der Niederschlag in Filterpressen von der Chlorcalciumlauge möglichst befreit und dann in der ammoniakalischen Lauge gelöst. Zinkhaltige Kiesabbrände werden chlorierend geröstet, ausgelaugt und die Lauge dem gleichen Verfahren unterworfen.

Da die bei den letzteren Materialien resultierenden Zinkoxydniederschläge nie ganz von Chlorcalcium zu befreien sind, so wird sich allmählich Chlorammonium im Bade ansammeln und dies nach längerer Zeit unbrauchbar werden. Ist dieser Fall eingetreten, so wird die Lauge behufs Wiedergewinnung des Ammoniaks und Zinks einer De-

stillation unter Zusatz von Aetzkalk unterworfen. Es tritt jedoch dies Unbrauchbarwerden der Lauge beim Ammoniakprozess erst nach langer Zeit ein, viel später als bei Anwendung neutraler Bäder.

Zinkblende muss erst nach irgend einer der bisher durchgeführten oder vorgeschlagenen Methoden auf trockenem oder nassem Wege in Zinkoxyd übergeführt werden.

Das Ammoniakverfahren unter Anwendung von Eisenanoden soll (nach Angabe des Erfinders) gegenüber den bisher patentierten elektrolytischen Zinkgewinnungsverfahren aus neutralen Salzen hauptsächlich folgende Vorteile bieten:

1. Die Fällung aus neutralen Zinksalzen gestattet bei der Durchführung im grossen als Material für die Anoden nur künstliche Kohlenplatten oder Koks. Erstere werden sehr rasch zerstört und sind zu kostspielig, letztere bieten grosse Schwierigkeiten in Bezug auf die Herstellung des genügenden Kontaktes. Das Ammoniakverfahren dagegen erlaubt die Anwendung von Anoden aus gewöhnlichem Eisenblech und wird dadurch einfacher, reinlicher und billiger. Die Eisenanoden bleiben, so lange das Bad keine zu grossen Mengen von Chlorammonium enthält, vollständig intakt, höchstens bedecken sie sich nach längerer Zeit mit einem von selbst abfallenden oder leicht abwischbaren Ueberzuge von flockigem Oxyd, ohne dass dabei Eisen in das Bad und den Niederschlag übergeht.

2. Bei der Elektrolyse von Zinksulfat- und Zinkchloridlösungen darf der Gehalt der Bäder an freier Säure nur ein sehr geringer sein, wenn nicht der Niederschlag schwammig werden und durch Wiederauflösung teilweise verloren gehen soll. Die Laugen müssen also sehr schnell durch die Bäder zirkulieren und enthalten bei ihrem Uebertritt aus den Elektrolysierkästen in die Neutralisierbottiche noch sehr viel Zink und noch äusserst wenig freie Säure. So schwach saure Lösungen aber werden nur sehr schwer und langsam neutralisiert. Beim Ammoniakprozess hingegen ist das Auftreten von freier Säure ganz ausgeschlossen, es kann die Lauge viel weiter entzinkt und die Zirkulation sehr verlangsamt werden. Wohl wirkt auch Ammoniak lösend auf metallisches Zink, doch bei weitem nicht in dem Masse, wie Schwefelsäure oder Chlor.

3. Bei Ausscheidung von Zink aus Zinksulfat oder Zinkchlorid muss die Stromdichte eine verhältnismässig grosse sein, und dementsprechend ist die Spannungsdifferenz an den Bädern eine sehr bedeutende, dadurch aber auch die mit einem bestimmten Arbeitsaufwand gewonnene Zinkmenge verhältnismässig gering. Bei Anwendung ammoniakalischer Bäder dagegen sinkt die Spannung an den Bädern ganz bedeutend dadurch, dass viel geringere Stromdichten angewendet werden können; es kann im Ammoniakverfahren bei gegebener Polspannung der Dynamomaschine eine grössere Anzahl von Bädern hintereinander geschaltet und der Ertrag im ganzen dementsprechend gesteigert werden.

Patentanspruch.

Die Benutzung von Eisenanoden bei einem elektrolytischen Verfahren zur Zinkgewinnung aus ammoniakalischen Lösungen von Zink, welche frei von Schwefelsäure sind.

D.R.P. Nr. 32864. Klasse 40.
Martin Kiliani in München.

Zinkgewinnung durch Elektrolyse.

Zusatz zum Patent Nr. 29 900 vom 11. März 1884. Patentiert vom 19. August 1884 ab.

Bei dem unter Nr. 29 900 patentierten Verfahren einer Zinkgewinnung durch Elektrolyse kann das aus metallischem Zink oder Zinkoxyd bestehende Rohmaterial, statt mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat, auch mit Aetznatron oder Aetzkali in Lösung gebracht und die dadurch erhaltene Lösung von Zinkoxydnatron bzw. Zinkoxydkali unter Verwendung von Eisenanoden elektrolysiert werden.

Patentanspruch.

Ersatz der im Anspruche des Hauptpatentes erwähnten „ammoniakalischen Lösungen von Zink, welche frei von Schwefelsäure sind“, durch Lösungen von Zinkoxydnatron und Zinkoxydkali.

D.R.P. Nr. 33589. Klasse 40.
Königliches Hüttenamt in Friedrichshütte.

Verfahren der elektrolytischen Zinkschaumverarbeitung.

Patentiert vom 13. Mai 1885 ab.

Um den Zinkschaum, welcher bei der Entsilberung des Werkbleies mittels Zink fällt und eine Legierung oder ein Gemenge von etwa 90 % Blei, 8 bis 10 % Zink und 0,5 bis 2 % Silber ist, von seinem Zinkgehalt zu befreien und ihn dadurch zur weiteren Verarbeitung durch Abtreiben geeignet zu machen, soll derselbe in fein gekörntem Zustande in einem aus Holz oder einem anderen nicht Elektrizität leitenden Material hergestellten Gefäss auf dem mit einem Bleiblech bedeckten Boden ausgebreitet werden.

Das Gefäss wird alsdann mit dem aus Zinkvitriollösung bestehenden Elektrolyt so weit wie nötig angefüllt und dem Zinkschaum als Kathode ein ebenfalls horizontales Zinkblech in geeigneter Entfernung gegenübergehängt.

Verbindet man nun dieses Zinkblech mit dem negativen und das unten liegende Bleiblech mit dem positiven Pol einer hinreichend starken Elektrizitätsquelle, so schlägt sich durch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf der Kathode Zink nieder, und aus dem Zinkschaum wird ein entsprechendes Quantum Zink gelöst, so dass die Lösung annähernd ihre Konzentration bewahrt. Diese Umsetzung (das Ausfallen auf der einen Seite, das Wiederauflösen auf der anderen) geht so lange vor sich, bis ein so grosser Bruchteil aus dem Schaum entfernt ist, dass der Rest, etwa die Hälfte des ursprünglichen Gehaltes, durch das Uebermass des Bleies umhüllt und dadurch vor der Auflösung geschützt ist. In diesem Augenblick wird die Arbeit unterbrochen; der Zinkschaum wird herausgenommen, ausgewaschen und getrocknet und darauf einem Saigerprozess unterworfen. Durch das

Saigern scheidet sich das Blei in einen von Zink hinreichend befreiten, leicht schmelzbaren Teil, welcher vertrieben wird, und in einen zinkreichen, welcher seine feinkörnige Beschaffenheit bewahrt. Letzterer, dessen Zusammenhang der des ursprünglichen Zinkschaums annähernd gleich ist, wird von neuem genau demselben Verfahren unterworfen, er wird elektrolytisch von einem Teil seines Zinks befreit und wiederum gesaigert.

Durch das Saigern erhält man wieder Reichblei, welches ebenfalls zum Treibprozess gelangt, und feinkörnigen, unverändert gebliebenen Zinkschaum, welcher wieder elektrolytisch entzinkt wird. In dieser Weise wechseln Elektrolyse und Saigerung fortwährend miteinander ab, wobei jedesmal die erstere einen Teil des Zinks, die letztere einen Teil des Bleies und Silbers in verwendbarer Form liefert, während der Rest der drei Metalle wesentlich unverändert bleibt und derselben Behandlung wieder unterworfen wird.

Patentanspruch.

Verfahren der elektrolytischen Verarbeitung des bei der Werkblei-Entsilberung fallenden silberreichen Zinkschaums unter Benutzung von Zinksulfatlösung ohne Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisulfaten als Elektrolyt, bestehend in:

1. der abwechselnden Elektrolyse und Saigerung;
2. der Anwendung feinkörnigen Materials auf horizontaler Unterlage als Anode;
3. der Anwendung von untergelegten Bleiplatten als Zuführungsmittel des Stromes in den als Anode dienenden Zinkschaum.

D.R.P. Nr. 49682. Klasse 40.

Dr. Charles Anthony Burghardt in Manchester (Grafschaft Lancaster, England).

Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink oder Zinn unter Anwendung einer Zinkat- bzw. Stannatlösung.

Patentiert vom 22. Mai 1889 ab.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Gewinnung von Zink und Zinn aus den Erzen dieser Metalle und hat zum Hauptzweck, letztere in sehr reinem Zustande und mit einem sehr kleinen Verlust an Metall zu gewinnen. Für gewisse Zwecke ist es von grösster Wichtigkeit, Zink und namentlich Zinn in reinem Zustande, d. h. frei von Blei, Eisen, Mangan, Kupfer oder anderen Stoffen, welche gewöhnlich mit diesen Metallen zusammen in den Erzen vorkommen, zu erhalten.

Ich werde zunächst das Verfahren beschreiben, welches zur Darstellung reinen Zinks dient.

Ich nehme Zinkoxyd oder bei Anwesenheit von Schwefel geröstetes Zinkerz, welches durch geeignete Vorrichtungen möglichst fein gepulvert wurde, und führe es durch Behandeln mit Aetzkali oder Natron in Kalium- bzw. Natriumzinkat über; aus der wässerigen Lösung des letzteren wird durch den elektrischen Strom chemisch reines Zink abgeschieden.

Zur Herstellung einer solchen Lösung schmelze ich festes Aetznatron (bezw. Kali) und setze dann allmählich das Oxyd- bezw. Erzpulver zu. Die Masse wird unter stetem Umrühren längere Zeit erhitzt, um eine vollständige Einwirkung des Aetznatrons auf das Erz zu erzielen. Um diese Einwirkung wesentlich zu fördern, versehe ich das Erzpulver vor dem Eintragen in die Schmelze mit 3 bis 4 % (seines Gewichts) Kohle oder kohlenstoffhaltiger Substanz unter möglichst inniger Mischung der Stoffe. Bei solchem Verfahren wird nämlich durch die Kohle das Zinkoxyd momentan zum Metall reduziert und dieses verbindet sich dann, gleichsam *in statu nascendi*, leicht mit dem Aetznatron zu Zinkat. Je feiner das Erz gepulvert wird, desto vollkommener ist die Reaktion. Sobald die gegenseitige Einwirkung als vollendet erachtet wird, lasse ich die Masse sich abkühlen, bis man ohne Gefahr so viel Wasser zufügen kann, als zur Auflösung des gebildeten Zinkats nötig ist.

Aus der auf diese Weise erhaltenen Lösung gewinne ich das reine Zink durch elektrolytische Zersetzung derselben. Als Kathoden wende ich vorzugsweise Platten von möglichst reinem Zink an. Um das Verfahren zu einem kontinuierlichen zu machen, verfare ich folgendermassen:

In die Lösung hänge ich Taschen von Asbesttuch oder ähnlichem engmaschigen Gewebe. In diesen befinden sich die eisernen Anoden, ausserdem sind sie mit gepulvertem Erz gefüllt, und zwar in der Weise, dass beide Seiten der Eisenplatten (Anoden) von Erzpulver umgeben sind. Durch diese Vorrichtung erreiche ich, dass die Flüssigkeit ihren Gehalt an Zink ziemlich constant erhält, indem der elektrische Strom in derselben Masse, wie er an den Kathoden metallisches Zink ausscheidet, das Erz zersetzt, d. h. die freiwerdende Natronlauge bildet an den Anoden immer wieder neues Zinkat. Man kann so durch stetes Auffüllen der Taschen mit Erzpulver das Verfahren eine ziemliche Zeit lang fort dauern lassen, ohne dass man die Lösung zu erneuern braucht. Nach einiger Zeit macht es natürlich die nicht zu vermeidende Anhäufung von fremden Stoffen in der Lösung notwendig, den Behälter zu leeren und ihn mit neuer Lösung zu versehen. Die aus dem Behälter abgelaufene Lösung kann abgedampft werden, indess nachdem man sie vorher vollständig elektrolytisch zersetzt hat. Das auf diese Weise dann wiedergewonnene Aetznatron wird von neuem mit Erz geschmolzen u. s. f.

Zur Gewinnung des Zinns stelle ich eine Stannatlösung her, und zwar in derselben Weise wie die Zinkatlösung. Das mit 3 bis 4 % Kohle gemischte fein gepulverte Erz wird mit einem Ueberschuss von Aetznatron geschmolzen und das gebildete Stannat durch Behandeln mit Wasser ausgelaugt. Anwesenheit von Arsen, Antimon und Schwefel machen vorheriges Rösten des Erzes notwendig; bei Abwesenheit dieser Stoffe kann das Erz direkt benutzt werden. Aus der Lösung wird durch den elektrischen Strom chemisch reines Zinn als silberweisses Metall abgeschieden; die Flüssigkeit wird dabei am besten auf einer Temperatur von $+60^{\circ}\text{C}$. gehalten. Man kann das Zinn entweder auf Kathoden von Zinn oder auf solche von Eisen oder irgend einem anderen beliebigen Metall niederschlagen. Das Verfahren, durch Umgebung der Anoden mit Zinnerz die Lösung konstant zu erhalten, lässt

sich beim Zinn nicht anwenden, da der elektrische Strom ohne Einwirkung auf das Erz zu sein scheint. Als Anoden werden auch hier Platten von Eisenblech angewendet.

Patentanspruch.

Das Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink oder Zinn, bestehend in dem Erhitzen eines Gemenges von Oxyd oder geröstetem Erz und Kohle mit geschmolzenem Aetznatron (bezw. Kali), dem Auslaugen der resultierenden Masse, Niederschlagung des Metalles durch elektrolytische Zersetzung der Zinkat- bezw. Stannatlösung und schliesslich in der Wiedergewinnung des Aetznatrons aus der erschöpften Lösung zum neuen Gebrauch.

Französische Patente.

Nr. 163711. Michaud und de Hennezel. Herstellung von Kunstzink durch elektrolytische Behandlung von altem Handelszink. 9. Aug. 1884.

Nr. 186466. De Lalande. Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Zink und seinen Erzen. 18. Okt. 1887.

Belgisches Patent.

Nr. 90804. Th. Lange. Neues Verfahren zur Gewinnung des metallischen Zinks aus Sulfitlösungen durch Elektrolyse. 6. Juni 1890.

Spanisches Patent.

Nr. 2768. G. Letelié. Behandlung der Zinkerze mit Elektrizität. 10. Febr. 1883.

Zinnengewinnung von Weissblechabfällen.

D.R.P. Nr. 2739. Klasse 7.

Wells David Walbridge in London.

Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung des Zinns von Weissblechabfällen.

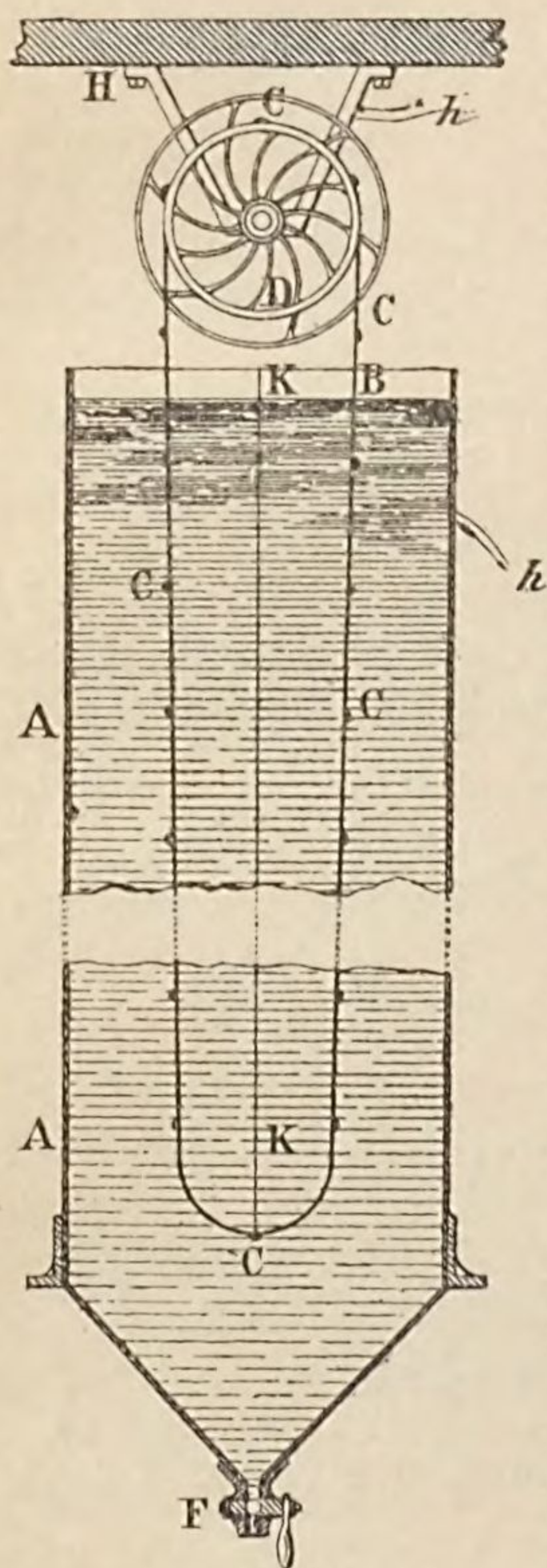
Patentiert vom 1. Januar 1878 ab.

Der Behälter *A* des Apparates wird am besten aus Kesselblech gemacht. Derselbe ist oben offen und am Boden mit einem Hahne *F* versehen, durch welchen der Inhalt des Behälters abgelassen werden kann. In diesem Behälter befindet sich eine endlose Stangenkette *B*, welche aus parallelen endlosen Drahtseilen oder Ketten besteht, die durch Querstangen *CC* miteinander verbunden sind. Die endlose Stangenkette hängt von zwei Scheibenrädern *D* herab, welche auf einer gemeinsamen Welle *E* sitzen. Diese Welle dreht sich in den Lagern *H* über dem Behälter. Die Scheiben sind an ihrem Umfange mit Rinnen versehen oder anderweit derart geformt, dass sie die Seile oder Ketten an ihrer Stelle halten und dieselben nötigen, sich mit den Scheiben zu bewegen, derart dass, wenn die Scheibenwelle mit Hilfe

eines Rades von Hand oder durch Maschinenbetrieb gedreht wird, die Kette sich durch den Behälter bewegt, so zwar, dass die Stäbe derselben auf der einen Seite einer nach dem andern in den Behälter hinab und auf der andern Seite aus demselben hinaufsteigen.

Die Geschwindigkeit der Bewegung der Stabkette bedingt die Länge der Zeit, während welcher die Abfälle in dem galvanischen Bade des Behälters verweilen. Die Bewegung der Scheiben muss daher nach Bedarf reguliert werden können, damit man auf diese Weise im stande ist, das Verweilen der betreffenden Gegenstände in dem

Fig. 41.



Bade je nach den Umständen zu verlängern oder zu verkürzen. Die betreffenden Gegenstände sollen in der Regel nur gerade so lange in dem Bade verweilen als erforderlich ist, um das Zinn von dem Eisen loszulösen; dies erfordert aber je nach der Natur der Lösungsflüssigkeit der Menge der zu behandelnden Abfälle, der Dicke des Zinnüberzuges und der Stärke des zur Verwendung kommenden Stromes eine kürzere oder längere Zeit.

Ein Draht *h* verbindet den positiven Pol einer galvanischen Batterie mit der Welle oder einer der Scheiben *DD*, während der Draht *h*¹ des negativen Pols an irgend einer passenden Stelle des Behälters *A* befestigt ist. Die Welle *E*, Scheiben *DD*, Seile oder Ketten *aa* und Stäbe *CC* sind von dem Behälter *A* isoliert, so dass der galvanische Strom durch die Lösung hindurchgeht. Auf diese Weise wird der Behälter zur Kathode und die Drahtseile, die Stäbe und Abfälle zur Anode des galvanischen Stromes. Der Behälter ist beinahe bis zum Rande mit der Flüssigkeit angefüllt.

Die Lösungen, welche ich mit Erfolg angewendet habe, sind folgende:

3 kg Aetznatron, 1 kg salpetersaures Natron auf je 7 l Wasser oder 3 kg Aetzkali, 1 kg salpetersaures Kali auf je 7 l Wasser oder endlich 0,20 kg Aetzkali und 2 kg Kochsalz auf je 7 l Wasser. Die Stäbe *C* können entweder aus Eisen

oder aus Kupfer bestehen oder mit Vorsprüngen oder Haken versehen sein, an welche sich die Blechschnitzel hängen; es ist nur nötig, dass die Abfälle in galvanische Verbindung mit der Batterie kommen, sobald sie mit den Stäben in Berührung sind. Der Inhalt des Behälters wird durch eine geeignete Vorrichtung erhitzt.

Wenn die Kette in Bewegung ist, werden die Blechschnitzel einzeln in Haken gebogen und auf die Stangen gehängt, sie gehen alsdann mit diesen in das Bad hinab und kommen auf der andern Seite wieder in die Höhe, um alsdann dort weggenommen zu werden.

Während ihres Aufenthaltes in dem Bade werden die Abfälle durch die vereinte Wirkung der Lösung, welche das Bad bildet, der Elektrizität und der Hitze angegriffen und das Zinn von denselben

losgelöst. Dasselbe setzt sich als metallisches Zinn in Krystallen in dem Behälter ab. Die gefällten Stoffe können, ohne dass man die Kathode zu entfernen braucht, durch den Hahn *F* abgelassen werden. Das Zinn wird alsdann ausgewaschen und in Blöcke gegossen oder sonstwie verwendet, während die ihres Ueberzuges entledigten Blechabfälle weiter verwertet werden. Da der Prozess ein kontinuierlicher ist, so kann, obgleich nur immer eine geringe Menge Abfall auf einmal zur Verwendung kommt, dennoch eine grosse Menge in verhältnissmässig kurzer Zeit und mit geringen Kosten verarbeitet werden.

Die Flüssigkeit, welche das Bad bildet, verändert sich nicht, nur muss man von Zeit zu Zeit das durch die Abdampfung verloren gegangene Wasser und die Chemikalien durch frische ersetzen.

Um die Oberfläche der Kathode zu vergrössern, ist in dem Behälter und zwischen dem niedersteigenden Teile der Kette eine Scheidewand *K* aus Blech angebracht. Ich halte es für gut, den Behälter so breit zu machen, dass die Stangenkette auf beiden Seiten ungefähr einen Fuss von der Fläche der Kathode entfernt ist.

Anstatt den Behälter von Eisen zu machen, kann man denselben aus irgend einem Nichtleiter herstellen und auf beiden Seiten der Kette Platten aus Eisen, Kupfer oder Messing einhängen, welche mit dem negativen Pole der Batterie verbunden sind und auf diese Weise die Kathode bilden.

Anstatt die Stangen an die Ketten oder Drahtseile zu befestigen, kann man dieselben auch in Haken, welche an den Ketten oder Seilen sitzen, einhängen. In diesem Falle werden die noch nicht eingehängten Stäbe mit Blechabfällen beladen und dann in die Haken eingehängt; ebenso kann man sie mit den Abfällen aushängen und dieselbe alsdann abstreifen.

Man kann die Ketten und Stäbe kontinuierlich bewegen oder in kurzen Zwischenräumen; auch könnte man die Abfälle in einen mit Stäben bespannten Rahmen hängen und diesen alsdann in das Bad bringen, bis das Zinn abgelöst ist, worauf man den Rahmen aus dem Behälter hebt.

Patentanspruch.

Das Verfahren zur Wiedergewinnung des Zinns von Weissblechabfällen, durch Vermittelung eines nach vorstehender Beschreibung zusammengesetzten galvanischen Bades unter Anwendung des beschriebenen Apparates.

D.R.P. Nr. 12883. Klasse 7.

Adolf Gutensohn in London.

Verfahren zur Verarbeitung von Weissblechabfällen.

Patentiert vom 13. Juni 1880 ab.

Das Verfahren zerfällt in zwei Teile: Gewinnung des Zinns und Verwertung des Eisens.

I. Gewinnung des Zinns.

Wie bisher üblich, wird das Weissblech zunächst in einem Behälter aus einem der Einwirkung von Säuren widerstehenden Material

(z. B. Schiefer) mit Salzsäure übergossen. Nachdem die Zinnschicht aufgelöst ist, wird die Flüssigkeit abgezogen und kommt in einem zweiten Behälter wiederum mit Weissblech in Berührung. Dies wird systematisch so lange fortgesetzt, bis nahezu die gesamte Salzsäure in Zinnchlorür verwandelt ist und die Flüssigkeit kein Zinn mehr aufzulösen vermag.

Aus dieser Lösung wird nun mit Hilfe des elektrischen Stromes das Zinn in folgender Weise ausgeschieden. Es wird eine hinreichend starke Batterie Bunsen'scher Elemente von sehr bedeutender Höhe zusammengestellt, deren Kohlencylinder durch einen Draht mit einer gewissen Quantität Weissblech verbunden wird. Dieser Pol befindet sich in einem Behälter aus säurefestem und isolierendem Material (z. B. Schiefer), in welchem derselbe in die auf oben angegebene Weise erhaltene Zinnchlorürlösung taucht.

Der Zinkcylinder ist mit einer Kupferplatte in Verbindung gebracht, welche ebenfalls in die Zinnlösung taucht. Es wird sich nun an der Kupferplatte metallisches Zinn in krystallinischem Zustande abscheiden, während das Zinn des den positiven Teil bildenden Weissbleches in Lösung geht. Diese Operation wird systematisch in andern Behältern mit derselben Lösung, aber frischen Blechabfällen wiederholt, bis die Wirkung beträchtlich abnimmt.

Alsdann wird die viel überschüssige Salzsäure enthaltende Chlorzinnlösung der Destillation unterworfen, wodurch man die freie Säure wieder gewinnt. Dies würde sich kaum lohnen, wenn nicht ein besonderer Zweck dadurch erreicht würde. Die säurefreie Zinnchlorürlösung dient nämlich für die Bunsen'sche Batterie als erregende Flüssigkeit, welche den Kohlencylinder umgibt, während der Zinkcylinder sich in verdünnter Schwefelsäure befindet. Dadurch setzt sich an dem Kohlencylinder metallisches Zinn in schön krystallisierter Form ab, während die erzeugte Elektrizität zu der oben beschriebenen Zersetzung von Zinnchlorürlösung verwendet wird. Die erhaltene Zinksulfatlösung hat einen angemessenen Handelswert, und da die Zinnlösung weit billiger ist, als das metallische Zinn, so sind die Kosten der Elektrizitätserzeugung auf Null reduziert. Nur auf diese Weise ist es ökonomisch ausführbar, mit Hilfe von Bunsen'schen Elementen die Zinnabscheidung vorzunehmen. Bisher waren die Kosten der Zinngewinnung aus Weissblechabfällen mittels des elektrischen Stromes, sei es, dass eine Batterie, sei es, dass eine elektrodynamische Maschine verwendet wurde, viel zu hoch.

Eine andere Neuerung in diesem Verfahren besteht darin, dass der Behälter mit den Weissblechabfällen selbst in eine elektrische Batterie verwandelt wird. Zu dem Zwecke werden eine oder mehrere Thonzellen, welche einen Zinkcylinder und verdünnte Schwefelsäure enthalten, hineingebracht. Die Elektrizität der so gebildeten Batterie, in welcher das verzinnte Blech den positiven Pol bildet, wird, wie die der Bunsen'schen Batterie, zur Zersetzung von Chlorzinnlösung benutzt. Nur muss in diesem Falle die Salzsäure stark und in hinreichender Menge vorhanden sein, weil sich event. das Zinn wieder an den Blechabfällen niederschlagen würde.

Eine noch bessere Elektrizitätsquelle wird indessen bei der gleich zu beschreibenden Verarbeitung des entzinnten Eisens erhalten.

Die endliche Ausscheidung des Zinns geschieht in der Thonzelle der Bunsen'schen Elemente. Ausser der säurefreien Chlorzinnlösung kann eine andere Zinnlösung, zumal chromsaures, salpetersaures oder schwefelsaures Zinn dazu Verwendung finden, je nach der gewünschten Stromstärke. Solche Lösungen stellt der Erfinder her durch Fällung der Chlorzinnlösung mittels Ammoniaks oder Bariumkarbonats und Auflösen des Niederschlags in der betreffenden Säure. Zinnsulfat ist zur schliesslichen Abscheidung des Zinns den übrigen Salzen vorzuziehen. Der dabei erzeugte elektrische Strom eignet sich wegen seiner Billigkeit auch für viele andere Zwecke, als zur Zersetzung von Chlorzinnlösung.

II. Verwertung des Eisens der Blechabfälle.

Um bei der Behandlung der Weissblechabfälle eine möglichst reine Zinnlösung zu erhalten, wird die Säure abgezogen, so lange das Eisen noch mit einer dünnen Schicht einer Eisenzinnlegierung bedeckt ist. Diese macht indessen das Eisen zur Verwendung in Walz- und Hammerwerken oder zur Fällung von Kupfer untauglich. Deshalb wird nach dem Abziehen der Zinnchlorürlösung das Blech mit frischer Salz- oder Schwefelsäure übergossen, um die Legierung zu beseitigen.

Diese Säure wird auch systematisch in verschiedenen Behältern bis zur annähernden Sättigung benutzt. Diese Lösung bildet die geeignetste Elektrizitätsquelle, indem ein Zinkeisenelement mittels einer Thonzelle und Zinkcylinder gebildet wird. Die entwickelte elektrische Kraft dient zur Beschleunigung der Lösung im nächsten, frisches oder bereits mit Salzsäure behandeltes Weissblech enthaltenden Behälter.

In der Eisenbatterie scheidet sich Eisenoxydul, bei starkem Strom auch schwammförmiges metallisches Eisen aus. Beide Stoffe werden leicht oxydiert und bilden durch Glühen rotes Eisenoxyd oder Kolkothar. Die zurückbleibende Lösung kann zur Krystallisation verdampft werden, so dass man Eisenvitriol bezw. Eisenchlorid gewinnt, oder sie kann auch auf rotes Eisenoxyd verarbeitet werden.

Patentansprüche.

1. Die Verarbeitung von Weissblechabfällen mit Hilfe einer galvanischen Batterie, deren positiver Pol aus Weissblech besteht, und deren erregende Flüssigkeit die neutrale Lösung von Chlorzinn oder eines anderen Zinnsalzes ist.
2. Die Verarbeitung von Weissblechabfällen mit Hilfe des elektrischen Stromes, zu dessen Erzeugung der Behälter mit Weissblechabfällen und Säure selbst als ein Teil der Batterie benutzt wird.
3. Die Anwendung einer den Rest des Zinns neben Eisen enthaltenden Lösung als Elektrizitätserreger für oben genannten Zweck.

Englisches Patent.

Nr. 11067. W. Beatson. Gewinnung des Zinks aus Weissblechabfällen. 18. Sept. 1885.

Amerikanisches Patent.

Nr. 179685. N. S. Keith. Apparat zur Wiedergewinnung des Zinns aus verzinnnten Eisenblechrückständen. 11. Juli 1876.

Französisches Patent.

Nr. 200195. Morin und Reillon. Entzinnung von Weissblech-abfällen. 17. Aug. 1889.

Abscheidung von Edelmetallen aus Erzen u. a.

D.R.P. Nr. 11294. Klasse 40.

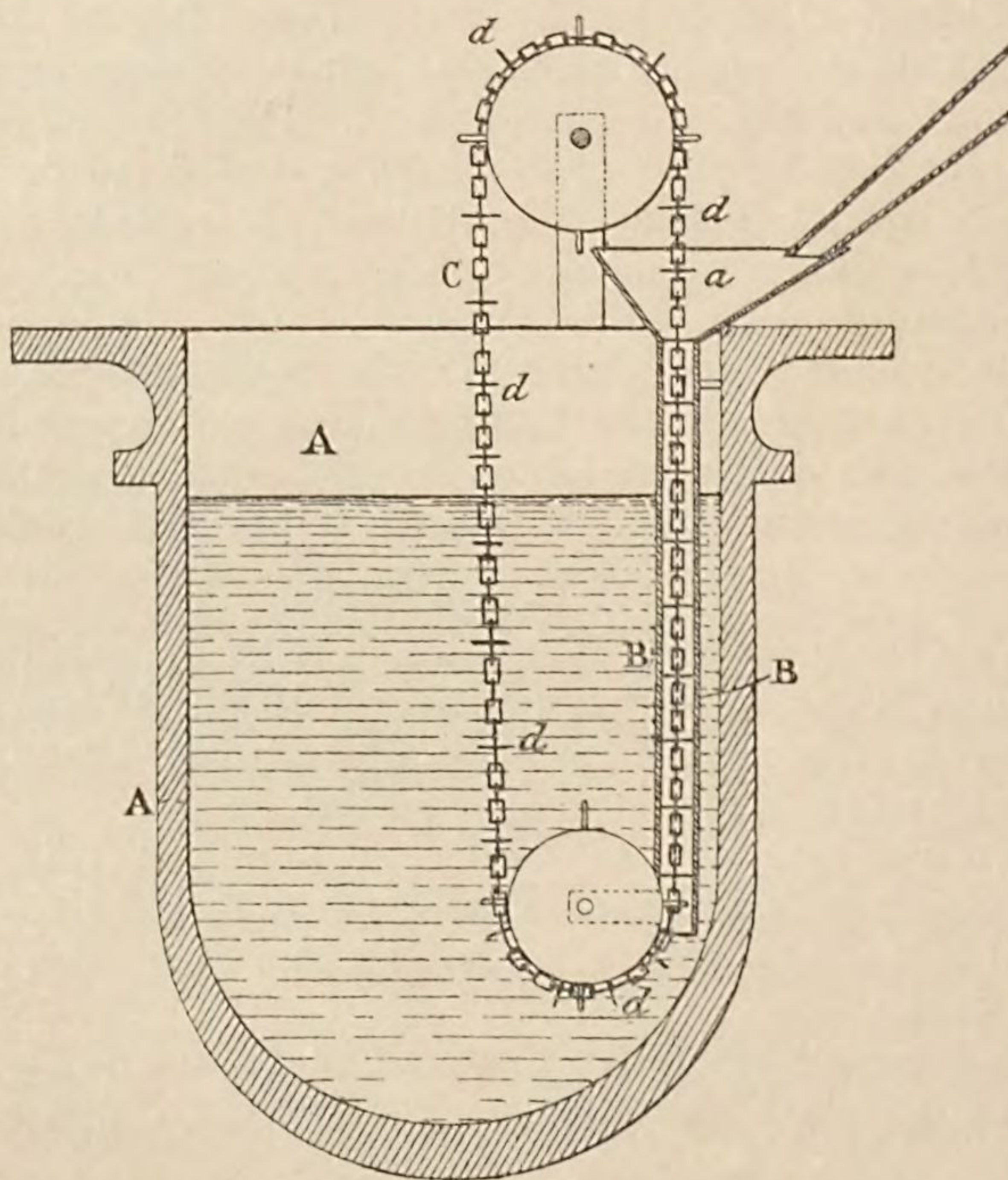
Anson Coleman Tichenor in San Franzisko (Kalifornien).

Verfahren und Apparat zur Abscheidung von Edelmetallen aus ihren Erzen durch Aufsteigenlassen derselben in flüssigem Blei unter Anwendung eines elektrischen Stromes.

Patentiert vom 8. Februar 1880 ab.

Das metallhaltige Erz wird in fein zerkleinertem Zustande auf den Boden eines Kessels oder Tiegels, welcher geschmolzenes Blei enthält, geleitet und ein elektrischer Strom wird in diesen Kessel ein-

Fig. 42.



geführt. Die mechanischen Vorrichtungen, welche hierbei benutzt werden, sind folgende:

A ist der eiserne Schmelzkessel, in welchem Blei enthalten ist, welches während des Betriebes geschmolzen sein muss. *B* ist ein Rohr, welches von einer Darre bis nahezu auf den Boden des Kessels

A herabführt. Das Erz wird mittels Transportschnecke in den Trichter *a* über dem Rohr *B* geleitet und von da mittels eines Kettentransporteurs *C* hinabgeführt. Dieser Kettentransporteur ist nach Art einer Kettenpumpe construiert mit den Scheiben *d*. Die metallischen Bestandteile des Erzes schmelzen sogleich und vermengen sich mit dem Blei. Die übrigen Bestandteile steigen vermöge ihres geringeren specifischen Gewichts an die Oberfläche der geschmolzenen Bleimasse und werden von da entfernt. Ist das Blei schon stark mit edlem Metall angereichert, so werden diese Erzurückstände durch Abtreiben (Cupellieren) gereinigt.

Versuche haben ergeben, dass durch Leitung eines elektrischen Stromes in das geschmolzene Metall der Schmelzprozess des in den zerkleinerten Erzen enthaltenen Metalles bedeutend beschleunigt, ja sozusagen zu einem augenblicklichen gemacht wird.

Patentansprüche.

1. Das Verfahren, Edelmetalle aus ihren Erzen zu gewinnen, indem man letztere in geschmolzenes Blei, unter Einführung eines elektrischen Stromes, hineinbringt.
2. Der Kessel *A* und das Zuleitungsrohr *B*, in Verbindung mit den Rollen und dem Kettentransporteur *C* mit den Scheiben *d*, welche in dem Rohr *B* hinabgleiten.

D.R.P. Nr. 11415. Klasse 40.

Paul Gustave Louis Gabriel Designolle in Paris.

Verfahren zur Gewinnung von edlen Metallen mittels Amalgamation auf mechanischem und elektrochemischem Wege, nebst Apparaten dafür.

Patentiert vom 8. Februar 1880 ab.

Die Erfindung bezieht sich auf die Gewinnung der edlen Metalle, besonders des Goldes, welche in den verschiedenen Erzen, sowie in dem sogenannten Gekrätz etc. enthalten sind, und besteht in einer elektro-chemischen und mechanischen Amalgamation dieser Metalle, sowie auch in dem Sammeln des Amalgams und dessen vollständiger Scheidung aus der Gangmasse und den übrigen Unreinigkeiten, in welchen es sich verteilt findet.

Es ist vornehmlich die Behandlung derjenigen Erze ins Auge gefasst, aus welchen sich das Gold, sei es nun wegen seiner zu feinen Verteilung, oder sei es wegen besonderer chemischer Verhältnisse, die der Wirkung des Quecksilbers widerstehen, nach den bisher bekannten Extraktionsmethoden nicht gewinnen lässt, wie dies z. B. bei den goldhaltigen Schiefer- und Schwefelerzen der Fall ist. Doch lassen sich natürlich auch andere Erze, welche amalgamirbares Gold oder Silber enthalten, nach der neuen Methode behandeln. In allen Fällen werden mindestens 99 Proz. des vorhandenen Goldes extrahiert, während die bisher bekannten Prozesse nur höchstens 80 Proz. ergeben. In goldhaltigem Schiefer ist bekanntlich das Metall so fein verteilt, dass es sich der Amalgamation mittels Quecksilbers entzieht. Ueberdies teilt der Schiefer das Quecksilber in solchem Grade, dass es völlig in der Masse aufgeht und später beim Waschen zugleich mit dem tauben Gestein fortgeschwemmt wird.

Was die Kiese, oder wie man sie in Amerika nennt, die Sulphurete anbetrifft, so ist die Annahme unrichtig, dass dieselben das Gold in Verbindungen enthalten; man findet es hier vielmehr sehr oft in gediegenem Zustande, aber gleichmässig und äusserst fein in der Masse verteilt. Zudem bilden die Schwefelmetalle, mit denen es innig vermischt ist, eine Art Isolierung, welche sich der lösenden Wirkung des Quecksilbers widersetzt.

Wenn man bei einer auf trockenem Wege angestellten Probe in den Sulphureten einen geringeren Goldgehalt findet, als wirklich vorhanden ist, so liegt dies (wie durch Rivot u. a. constatirt) daran, dass sich während des Versuches selbst unter der Einwirkung der Temperatur flüchtige Goldverbindungen gebildet haben. Das Gold scheint in der Natur nur in dreierlei Gestalt, nämlich 1. als gediegenes oder amalgamierbares Gold, oder 2. in Verbindung mit Tellur, oder 3. in Verbindung mit Antimon aufzutreten, mir wenigstens ist niemals Gold in Verbindung mit Schwefel, Arsen oder Selen u. s. w. vorgekommen.

Die neue Amalgamationsmethode basiert nun auf folgenden Beobachtungen:

I. Hinsichtlich der chemischen Vorgänge:

1. Wenn man eine saure Quecksilbersalzlösung der Einwirkung eines galvanischen Stromes aussetzt, so wird das Salz zersetzt und das Quecksilber schlägt sich als Metall am negativen Pol nieder. Besteht dieser negative Pol aus einem Goldplättchen oder Streifen, so findet Amalgamation statt.

2. Bringt man Blättchen oder Streifen gereinigten Eisens mit einer schwachsauren Quecksilbersalzlösung in Kontakt und berührt dieselben mit einem Golddraht oder Blättchen, so entsteht eine elektrochemische Wirkung, welche zur Folge hat, dass das Quecksilbersalz sofort zersetzt wird und sich metallisches Quecksilber an dem Golddrahte oder Blättchen niederschlägt und sich Amalgam bildet. In gewissen Fällen wird dabei durch geringe Steigerung der Temperatur die Reaktion beschleunigt.

3. In Anbetracht der in der Natur vorkommenden Verbindungen des Goldes mit Antimon oder Tellur, und unter Berücksichtigung der so grossen Affinität des Chlors zu jenen beiden Metallen, ist in diesem Falle geeignete Verwendung von folgenden Mitteln zu machen:

a) von dem zweifachen Chlorquecksilber, welches in chlornatriumhaltigem Wasser aufgelöst wird, sowie

b) von der elektro-chemischen Reaktion, welche eine Zerlegung des zweifachen Chlorquecksilbers, in Berührung mit Gold und Eisen, bewirkt.

Hierbei werden nämlich die Verbindungen des Goldes mit Antimon oder bezw. mit Tellur zerlegt; das Chlor tritt zum Tellur bezw. zum Antimon behufs Bildung von Chlorüren, d. i. den entsprechenden Chlormetallen, während seinerseits das Quecksilber zum Golde tritt und so eine Amalgamation veranlasst.

II. Hinsichtlich der physikalischen Vorgänge:

1. Das Quecksilber oder die amalgamierten Metallplatten üben eine starke Attraktion auf die Quecksilberkügelchen, so klein sie auch seien, aus.

2. Die Attraktion des Quecksilbers oder der amalgamierten Blättchen ist grösser für das Goldamalgam, als für das sogen. negative Gold.

3. Das Wasser, welches suspendierte Goldteilchen enthält, ist ein beträchtliches Hindernis für die Fixierung des Goldes auf den amalgamierten Metallblättchen.

4. Die unter 3. erwähnte Erscheinung tritt nicht auf bei vorher amalgamierten Goldteilchen. Letztere vereinigen sich infolge der oben bezeichneten Attraktion sofort mit dem Quecksilber der Blättchen.

5. Ist das Gold auch in kaum sichtbare Teilchen geteilt, so bewirkt doch die vorherige Amalgamation, dass jedes Teilchen an Gewicht und Volumen zunimmt und folglich leicht von der Gangmasse getrennt werden kann.

6. Die vorherige Amalgamation modifiziert die Goldschlämme, welche sich während der Pulverisation bilden. Diese amalgamierten Schlämme verlieren ihre Steifheit, um dafür Kugelgestalt anzunehmen, welche für ihre Fällung die günstigste ist.

Als Quecksilbersalz empfiehlt sich das in Wasser gelöste Bichlorür. Das Lösungswasser enthält eine gewisse Quantität Chlornatrium, um die Bildung von Quecksilberchlorür, welches sich niederschlagen würde, zu verhindern.

Damit alles Gold des Minerals amalgamiert wird, muss das Gewicht des in dem Salze enthaltenen Quecksilbers mindestens das Fünffache des Gewichtes dieses Goldes betragen. Bisher war es schwierig, alle Goldteilchen des fein pulverisierten Erzes, welche in der Quecksilbersalzlösung suspendiert sind, möglichst schnell mit dem Eisen in innigen Kontakt zu bringen. Nach dem neuen Verfahren aber findet Amalgamation zu gleicher Zeit mit der völligen Pulverisierung in einem besonderen ganz aus Eisen gefertigten Apparate statt, in welchen man das schon vorher gröblich zerkleinerte Erz zugleich mit der Quecksilbersalzlösung bringt. Dieser eiserne Apparat hat die Gestalt einer Trommel und enthält eine Anzahl verschieden grosser eiserner Kugeln, welche das Erz völlig fein mahlen, so dass die Goldteilchen schnell mit dem metallischen Eisen in Kontakt geraten und die für die Amalgamation nötige elektro-chemische Wirkung eintritt.

Dieser Apparat hat also einen doppelten Zweck: einerseits in mechanischer Hinsicht dient er als Pulverisator, und andererseits in chemischer Beziehung führt er, weil aus Eisen, die elektro-chemische Reaktion herbei.

Auf diese Weise werden selbst die kleinsten Goldteilchen, anstatt wie bei den bisherigen Methoden in der Lösung zu schwimmen und sich so der Amalgamation zu entziehen, sofort amalgamiert und nehmen an Gewicht und Volumen zu, so dass sie schnell zu Boden sinken und unter dem Einflusse der Bewegung leicht die zu ihrer Fällung günstige Kugelgestalt annehmen.

Es ist bei der Behandlung der verschiedenen Erze äusserst wichtig, dass die Amalgamation der Goldteilchen absolut vollständig sei, weil sonst an den zum Sammeln des Amalgams bestimmten Blättchen oder Streifen kein Niederschlag sich bilden würde. Besonders die sehr feinen und sehr leichten Goldteilchen werden, wenn nicht amalgamiert, leicht fortgeschwemmt, ohne an den besagten Blättchen zu adhären, während sie, vorher amalgamiert, sich leicht festsetzen,

so dass nur die Gangmassen und andere Unreinigkeiten fortgerissen werden.

Der Apparat, dessen ich mich zum Sammeln des Amalgams bediene, besteht im wesentlichen aus rotierenden und festen amalgamierten Scheiben oder Platten, auf welche die aus dem Pulverisator, wo auch die Amalgamation stattgefunden hat, kommende Flüssigkeit fällt.

Dieser Apparat ist vollständig geschlossen, so dass man eine Entwendung von Gold seitens der Arbeiter nicht zu befürchten hat. Ueberdies enthält wegen der absolut vollständigen Amalgamation das Abgangswasser ausser den Unreinigkeiten keine Spur von Quecksilber, so dass es ohne Verlust sogleich fortgeleitet werden kann und auch, in einen Fluss geführt, die Fischzucht nicht gefährdet.

Es sei noch erwähnt, dass im vorstehenden die Gewinnung des Goldes nur ein Beispiel der Anwendung der vorliegenden Erfindung ist. Das beschriebene Verfahren und die dazu verwendeten Apparate eignen sich auch für Silber und Silberchlorür, und ferner auch für die Extraktion des Silbers aus Erzen jeglicher Art, wenn es zuerst in den Zustand gediegenen Silbers oder Silberchlorürs gebracht wird.

Patentansprüche.

1. Die beschriebene Gewinnung des Goldes und anderer Edelmetalle aus Erzen jeglicher Art, aus sogen. Gekrätz etc., sowie besonders aus solchen Erzen, die bisher nicht verwertet werden konnten.
2. Das bei dieser Gewinnung der Edelmetalle angewandte neue elektro-chemische Amalgamationsverfahren, welches durch die mittels des Apparates hervorgebrachte mechanische und chemische Wirkung realisiert wird.
3. Die Anwendung der Quecksilberbichlorürlösung mit Chlornatrium oder anderer löslicher Quecksilbersalze, welche sich durch die elektro-chemische Wirkung zersetzen lassen.
4. Der ganz aus Eisen gefertigte Pulverisations- und Amalgamationsapparat, welcher Kugeln enthält und mit Vorrichtungen für die Ein- und Ausführung des Materials versehen ist.
5. Der Apparat zum Sammeln oder Fixieren des Amalgams, welcher aus einem in einem verschliessbaren Gehäuse befindlichen System von amalgamierten, horizontalen, rotierenden Scheiben oder Platten mit zwischen geschalteten amalgamierten Trichtern, deren Einwirkung das Gut zu wiederholten Malen ausgesetzt wird, besteht.

D.R.P. Nr. 22619. Klasse 40.

Richard Barker in London.

Neuerungen am Verfahren und Apparat zur Ausscheidung von Gold und Silber aus deren Erzen durch die kombinierte Einwirkung von Elektrizität und Quecksilber.

Patentiert vom 26. Oktober 1882 ab.

Die von mir angewendete Methode zur Extraktion von Gold und Silber durch die kombinierte Aktion von Elektrizität und Quecksilber (Amalgamation) besteht darin, dass das zu behandelnde Erz (gold-

führender Quarz, Alluvialgebilde oder andere das eine oder beide der genannten Metalle enthaltende Mineralien) durch Serien von Amalgamationströgen geführt wird, welche so eingerichtet sind, dass sie in Verbindung mit einem elektrischen Strom gleichsam ein sekundäres Element mit vielfacher Anode und vielfacher Kathode konstituieren. Die vielfache Kathode wird gebildet von der Quecksilberfüllung der Amalgamationströge, während besondere, in grösserer oder geringerer Entfernung von einander angeordnete Platten oder Drähte aus Messing oder einem anderen guten Leiter die vielfache Anode abgeben. Die zwischengeschaltete Flüssigkeit ist Wasser. Die Anode ist entweder stationär oder in Bewegung, die Kathode jederzeit stationär; beide sind in entsprechende Verbindung mit einer Elektrizitätsquelle gesetzt.

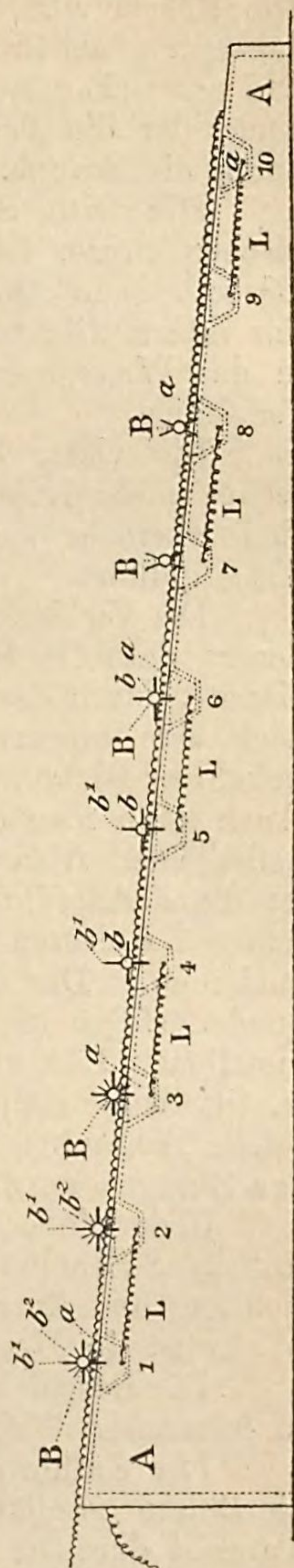
Die die Anode bildenden Platten oder Drähte tauchen so tief in das Wasser bzw. reichen so nahe an das Quecksilber heran, dass sich die gewünschte Aktion mit möglichster Energie äussern kann, aber sorgsam jeder Kontakt zwischen Anode und Kathode vermieden bleibt. Es findet alsdann an der Oberfläche des Quecksilbers andauernd eine so lebhafte Einwirkung statt, dass jedes Stumpfwerden desselben, d. i. der der Amalgamation entgegenstehende Einfluss gewisser gegenwärtiger Körper, wie z. B. Arsen, Schwefel, Oel und anderer, vollständig hintangehalten und auch spezifisch schwere Beimengungen, insbesondere Titansand, in steter Bewegung erhalten bleiben und infolgedessen verhindert werden, sich auf die Kathode abzulagern. Diese bleibt vielmehr unterhalb der Anode hell und glänzend und damit im Vollbesitz ihrer Amalgamationsfähigkeit dem Gold und Silber gegenüber.

Der Apparat, dessen ich mich im Verein mit der eben beschriebenen Methode bediene, ist auf beistehender Zeichnung dargestellt.

A ist ein geneigter Tisch, in welchem Amalgamationströge *a a a . . .* in vier besonders durch die Art der Anbringung der Anode unterschiedenen Serien angeordnet sind. Dieser Tisch ist aus Holz hergestellt oder aus Eisen, Porzellan, gebranntem (glasierten oder unglasierten) Thon etc. und kann mit den Trögen aus einem Stück bestehen, oder es sind diese in ihm eingesetzt. Die Zahl der einzelnen Tröge variiert mit der Natur des zu behandelnden Materials; bei besonders strengem Erz wird man, wie auch in der Zeichnung angenommen, deren zehn und selbst mehr anwenden müssen.

Eine erste Serie umfasst z. B. die drei Tröge 1, 2 und 3, deren jeder mit einer rotierenden mechanischen Rührvorrichtung *B* und bewegten (rotierenden) Einzelanoden versehen ist. Der Rührer besteht

Fig. 43.



aus einer horizontalen Welle b , welche zwei Gattungen Arme trägt: die Arme b^1 dienen als Rührarme, die Arme b^2 dagegen als Anoden. Letztere sind zur Verhütung jeglichen Kontaktes mit der Kathode kürzer als erstere.

Die zweite Trogserie begreift drei Tröge 4, 5 und 6 in sich. Die Rührer sind hier dieselben wie in der ersten Serie, die Anoden dagegen gänzlich von der Welle getrennt. Sie sitzen an einer Stange und erstrecken sich quer durch die Tröge. Dementsprechend strömt auch hier die Elektrizität nicht längs der Welle, sondern vielmehr durch die Stange.

Die dritte Serie besteht aus den Trögen 7 und 8. Die mechanischen Rührer fehlen hier gänzlich, doch sind wieder auf einer Welle B^1 rotierende Einzelanoden vorhanden, aber so angeordnet, dass sie nur intermittierend wirken, d. h. sie tauchen in der Vertikalstellung in das Wasser ein, liegen dagegen bei der Horizontalstellung über demselben.

Die vierte Serie, gebildet von den Trögen 9 und 10, besitzt weder mehr Rührvorkehrungen noch bewegte Einzelanoden; letztere sind vielmehr stationär und von einer Stange aus quer durch den Trog geführt.

Die Verbindung der Kathode mit der Elektrizitätsquelle geschieht derart, dass der Strom direkt an dem einen Ende des ersten Troges eintritt, durch das Quecksilber geht und durch einen Leitungsdraht L nach dem zweiten Trog übertritt, hier denselben Weg, nur in umgekehrter Richtung, nimmt, dann in den dritten Trog übertritt u. s. w. Auch kann man den Leitungsdraht durch die am Boden jedes Troges befindlichen Ablasshähne (für das Quecksilber) hindurchführen, doch ist diese Anordnung insofern weniger bequem, als man beim jedesmaligen Ablassen des Quecksilbers genötigt ist, die Leitungsdrähte zu entfernen. Die Verbindung der Einzelanoden mit der Elektrizitätsquelle erfolgt in Serie 1 und 3 mittels auf den Wellen befindlicher metallenen Längsstreifen und dergleichen Querstreifen, sowie der in unmittelbarer Nähe der Wellen angeordneten Kontaktschrauben: eben solche Schrauben vermitteln auch in den Serien 2 bis 4 den Anschluss der Stangen an die Rückleitung.

Jede Welle ist auf der den Auslasshähnen entgegengesetzten Seite mit einer Scheibe versehen, welche von irgend einer passenden Vorrichtung aus Antrieb erhält. Die vorteilhafteste Geschwindigkeit der Welle ist 45 Umdrehungen pro Minute.

Die Beschickung der Amalgamationströge mit Quecksilber erfolgt in bekannter Weise.

Die Zuführung des Geschickes findet so statt, dass dasselbe auf die Bühne geschüttet und durch einen Strom Wasser über die geneigte Tafel A durch die einzelnen Tröge zwischen den Einzelkathoden und Einzelanoden hindurch nach abwärts geführt wird.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Extraktion von Gold und Silber aus deren Erzen oder sie führenden Materialien durch die kombinierte Aktion von Elektrizität und Quecksilber (Elektro-Amalgamation) derart, dass das zu behandelnde Material in Serien von Trögen, die zusammen

gleichsam ein sekundäres Element aus Quecksilber, Wasser und Platten oder Drähten aus Metall (oder anderen guten Leitern) mit vielfacher Anode (besagte Platten oder Drähte) und mit vielfacher Kathode (die Quecksilberfüllung) bilden, der Amalgamierung unterliegt.

2. In den zur Ausführung der Amalgamation von Gold und Silber durch die kombinierte Aktion von Elektrizität und Quecksilber dienenden Apparaten:
 - a) die Anwendung von auf den Rührwellen sitzenden und mit diesen rotierenden Einzelanoden b^2 oder auf eigenen Wellen rotierenden Einzelanoden mit kontinuierlicher oder intermittierender Wirkung;
 - b) die Anwendung von stationären, quer liegenden, einfachen oder unter sich verflochtenen Einzelanoden neben einer oder ohne eine Rührvorrichtung;
 - c) die Anordnung von mit Rührvorrichtung und rotierenden Einzelanoden oder mit Rührvorrichtungen und stationären Einzelanoden oder aber bloss mit rotierenden oder bloss mit stationären Einzelanoden ausgerüsteten Amalgamationströgen in Serien auf einer geneigten Tafel so, dass das zu behandelnde Material von einem Strome Wassers durch die Tröge und zwischen deren Einzelanoden und Einzelkathoden hindurch nach abwärts geführt wird.

D.R.P. Nr. 24876. Klasse 40.

Michel Body in Lüttich.

Verfahren zur Scheidung von Metallen aus Mineralien mit Hilfe der Elektrolyse und Amalgamation.

Patentiert vom 16. Mai 1883 ab.

Das Verfahren umfasst:

1. Die Vorbereitung der Mineralien,
2. die Auslaugung derselben,
3. das Fällern der Metalle.

Die Vorbereitung hat den Zweck, die metallischen Teile löslich oder leichter löslich zu machen, und besteht in dem Vermischen der fein gepulverten Mineralien mit Salzen, welche diese Wirkung hervorrufen.

Hauptsächlich werden hierzu die Ferrisalze, allein oder mit Kochsalz vermischt, angewendet, und die Wirkung beruht auf der Eigenschaft der sauren Ferrisalze, in Gegenwart der Oxyde oder der Schwefelverbindungen der Metalle und unter Einwirkung des elektrischen Stromes sich in Ferrosalze zu verwandeln. Diese Umwandlung führt also die Auflösung und Fällung der Metalle herbei und können später die Ferrosalze leicht in Ferrisalze zurückverwandelt werden, so dass sie aufs neue zu demselben Gebrauche verwendbar sind. Mit Kochsalz vermischt, werden die Ferrisalze zu dem genannten Zwecke hauptsächlich bei den Chlorverbindungen des Eisens zum Auslaugen der Chlor- und Arsenmetalle angewendet.

Das fein gepulverte Mineral wird in einen Haufen gebracht und

zuerst begossen, sodann der Einwirkung der atmosphärischen Luft überlassen und zu wiederholten Malen umgewendet. Das Begiessen kann mit den Säuren erschöpfter Bäder geschehen.

Das Mineral kann auch zur Vollendung dieser Vorbereitung einem raschen Röstprozesse in Flammöfen mit Kondensationskammern unterworfen werden und muss dann wieder zerkleinert werden. Man wählt die eine oder andere Art der Vorbereitung, je nach der Art der Mineralien und der lokalen Verhältnisse.

Nachdem das Mineral vorbereitet ist, kann die Auslaugung im Haufen oder im Kasten vorgenommen werden. In beiden Fällen muss die Fläche, auf welcher das Mineral ruht, aus komprimierter Kohle oder aus einer Metallplatte bestehen, in welche der negative Pol einer elektrischen Maschine mündet, während der andere Pol mit einem oder mehreren beliebigen Punkten des Minerals in Verbindung gebracht wird. Während des Auslaugens erfolgt die Auflösung des Metalles um so vollständiger, je stärker der elektrische Strom ist und in je kürzerer Zeit er durch das Mineral hindurchgeht.

Beim Auslaugen im Haufen ist es nützlich, die Lagerfläche mit asphaltierten Rinnen zu umgeben.

Beim Auslaugen im Kasten ist ein Umrühren der Mineralien der Auflösung des Metalls günstig.

Die durch das Auslaugen erhaltene Lösung wird zum Zweck der Fällung des Metalls in besondere Kästen geleitet.

Bei Auslaugung in Kästen kann das Verfahren auf verschiedene Weise zur Ausführung gelangen.

Patentansprüche.

1. Die Anwendung der Ferrisalze bei der Elektrolyse von Mineralien, welche Silber, Kupfer oder andere Metalle enthalten, ihre elektrische Regeneration in Ferrosalze, zu dem Zwecke, unter Einwirkung des elektrischen Stromes die Umwandlung der Erze in schwefelsaure und Chlormetalle hervorzurufen.
2. Die Kombination des beschriebenen Verfahrens der Fällung mittels Elektrolyse mit der Amalgamation von Extraktion von Gold und Silber.

D.R.P. Nr. 26136. Klasse 40.

Michel Body in Lüttich.

Verfahren zur Scheidung von Metallen aus Erzen durch Elektrolyse und Amalgamation.

Zusatzpatent zu Nr. 24876 vom 16. Mai 1883. Patentiert vom 19. Juni 1883 ab.

Patentanspruch: Die Anwendung von Platten aus Filz oder anderem durchlässigen Material zum Ausfüllen der Aussparungen in den Scheidewänden zwischen den Auslaugungs- und Fällungskammern bei der Modifikation des in dem Hauptpatent beschriebenen Verfahrens zur Gewinnung von Metallen aus Mineralien mit Hilfe der Elektrolyse, bei welcher die Apparate zur Auslaugung und Fällung kombiniert sind.

D.R.P. Nr. 28452. Klasse 40.

Bernhard Charles Molloy in London (Middlesex, England).

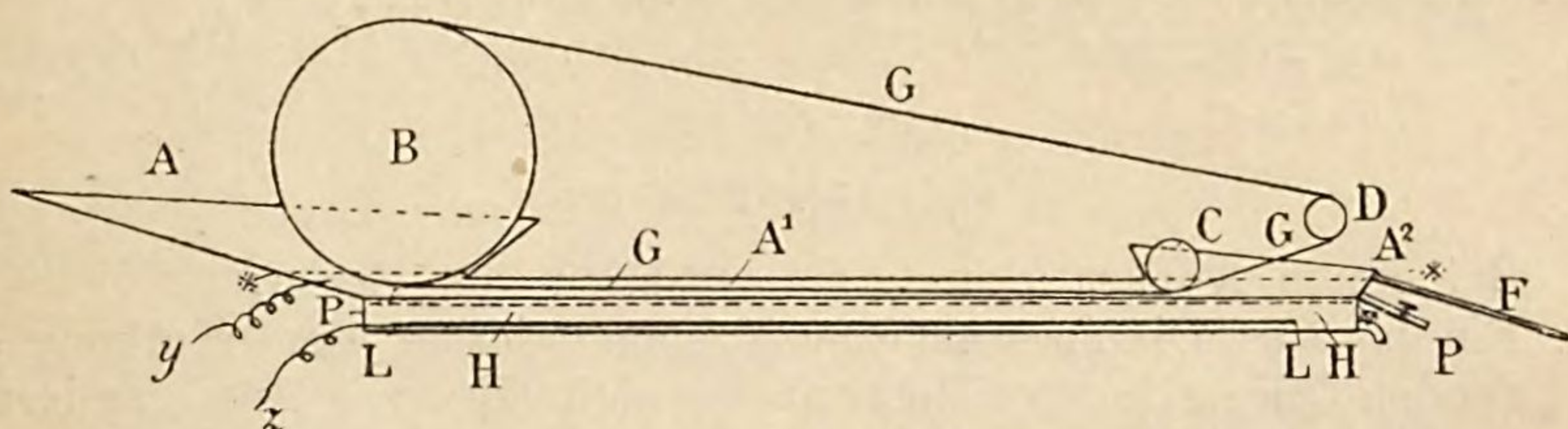
Verfahren und Apparat zum Amalgamieren von Gold und anderen Metallen unter Zuhilfenahme von Elektrizität.

Patentiert vom 8. Januar 1884 ab.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und einen Apparat zur Amalgamation von Gold und anderen in Erzen enthaltenen Metallen in einem Quecksilberbade, das, um eine innigere Verbindung des Quecksilbers mit dem Metall in dem zerkleinerten Erze zu bewirken, elektrisch erregt wird. Zu diesem Zwecke wird ein zur Aufnahme des Quecksilberbades, das bei der elektrischen Erzeugung die Kathode bildet, dienender Behälter durch eine poröse Scheidewand von einem unteren Behälter getrennt, in dem sich ein die Anode des Elementes bildender Körper (beispielsweise Kohle, Platin u. dergl.) befindet, und beide werden durch eine wässrige Säurelösung in leitende Verbindung gebracht.

Das Quecksilber wird durch einen Leitungsdraht mit dem negativen Pole und die Kohle (oder sonstige Anode) durch einen Draht mit dem positiven Pole irgend einer Elektrizitätsquelle verbunden. Dadurch wird das Quecksilberbad elektrisch erregt und in diesem Zustande wird das Erz mittels endlosen, durch Walzen bewegten Bandes

Fig. 44.



oder mittels des Mantels einer Trommel durch das erregte Bad langsam fortbewegt, so dass das Metall, aufs innigste mit dem Quecksilber amalgamiert, den Apparat verlässt.

Auf beiliegender Zeichnung ist in Fig. 44 ein stationärer Amalgamationsapparat dargestellt.

An den rumpffartigen Kastenteil *A*, in welchem der der Behandlung zu unterziehende Erzschlamm eingebracht wird und über dessen abschüssigen Boden eine grössere Walze *B* von etwa 0,6 m Durchmesser und 0,45 m Länge drehbar gelagert ist, schliesst sich als unmittelbare Verlängerung und mit *A* kommunizierend ein flacher, kanalartiger Kastenteil *A*¹ an, der oben geschlossen ist und das zur Amalgamation zu verwendende Quecksilber aufnimmt.

An diesen Kastenteil von etwa 30 cm Länge, 45 cm Breite und 1 cm Höhe schliesst sich ein oben offener, ebenfalls rumpffartiger Teil

A^2 an, in welchem dicht über dem Boden eine kleinere Walze C gelagert ist, und hinter der Walze C befindet sich noch eine dritte kleinere Walze D oberhalb des Rumpfes A^2 . Das um die genannten drei Walzen gespannte endlose Band oder Tuch G wird auf der Strecke zwischen B und C bei Drehung von B durch den erwähnten flachen Kastenteil A^1 verschoben und dadurch eine Schicht vom Bande G mitgeführten Erzes durch das Quecksilberbad langsam fortbewegt. Dieser Kastenteil A^1 ist von einem darunter liegenden Kastenteile H nur durch poröse Tafeln, die mittels Leimes in einem Rahmenwerk von Holz befestigt werden, oder durch ein Diaphragma von ausgegerbten oder ungegerbten Häuten, oder auch durch einen dünnen, nicht harzigen Holzbelag getrennt.

Der zweckmässig aus Holz zu fertigende untere Kastenteil H , der mit einem Ueberzug aus Leim u. dergl. versehen werden kann, bildet den Behälter für die Anode (Kohle, Platin, Blei u. s. w.) und wird mit einer Erregungsflüssigkeit, beispielsweise verdünnter Schwefelsäure, gefüllt. Man kann diesen Teil H aber auch getrennt vom oberen Kastenteil herstellen, nur muss bei der Aufstellung dann darauf geachtet werden, dass die Oberfläche der Flüssigkeit in H in Berührung mit dem porösen Boden des Oberteils A^1 sich befindet.

In diesem Falle braucht dann der Behälter H natürlich nicht gleiche Breite mit A^1 zu haben, während eine solche sich dann sehr empfiehlt, wenn man als poröses Diaphragma zwischen A^1 und H beispielsweise Leder benutzt. Ein solches Stück Leder kann man in einfachster Art zwischen den Rändern von A^1 und H festklemmen, wenn gleiche Kastenweiten vorhanden sind.

Form und Grösse der einzelnen Behälter sind ganz unwesentlich und richten sich nach den jeweiligen Verhältnissen.

Man kann sie aus Holz, Thon und sonstigem Materiale fertigen.

Patentansprüche.

Bei einem Apparate zur Amalgamation von Erzen:

1. Ein poröses Diaphragma zur Trennung einer eine Kathode bildenden Quecksilberschicht, durch welche Erz zur Amalgamierung fortbewegt wird, von einer Anode, die mit der Quecksilberkathode durch eine Flüssigkeit zur Fortleitung eines einer Elektrizitätsquelle entnommenen Stromes in Verbindung steht.
2. Das Verfahren, Gold und andere Metalle enthaltende Erze behufs Amalgamierung der Metalle mittels eines endlosen Bandes oder des Mantels einer sich drehenden Trommel durch ein Quecksilberbad fortzubewegen, gleichviel ob dasselbe elektrisch erregt ist oder nicht.
3. Zur Ausübung dieses Verfahrens der mit Bezug auf die Zeichnung beschriebene Amalgamationsapparat, bestehend aus den Walzen $B C D$ mit darumgelegtem endlosen, durch das die Kathode bildende Quecksilber im Kastenteil A mit einer Erzsicht sich fortbewegenden Bande G , dem durch eine poröse Scheidewand von A^1 getrennten unteren Behälter H zur Aufnahme der Anode (Kohle, Platin) und einer Leitungsflüssigkeit, in Verbindung mit dem mit A^1 kommunizierenden Einführungskastenteil A zur Ein-

führung des Erzes und dem Kastenteile A^2 zur Abführung des amalgamierten Metalles; ferner die Modifikation, worin das endlose Band durch eine rotierende Trommel ersetzt ist.

D.R.P. Nr. 27603. Klasse 40.

Henry Renner Cassel in New York.

Scheidung durch elektrolytische Dialyse.

Patentiert vom 26. September 1882 ab.

Beim Scheiden der Legierungen auf gewöhnlichem Wege werden entsprechende Säuren angewendet, um die Metalle aufzulösen.

Aus den Lösungen werden alsdann in bekannter Weise die verschiedenen Metalle mittels Reagentien geschieden.

Gewisse Metalle bzw. Metalloide aber, wie Arsen, Antimon, Palladium, Tellur, Schwefel, Phosphor u. s. w., können, wenn vorhanden, nur schwierig oder nur durch besonderes Verfahren vollständig entfernt werden. Der Kostenpunkt wird dadurch erhöht und die dabei angewendeten Säuren gehen meist verloren.

Um nun die Metallegierungen auf einfache und billige Weise aufzulösen und gleichzeitig oben genannte Metalle leicht und vollkommen auszuscheiden, kann das nachstehend beschriebene Verfahren mittels der elektrolytischen Dialyse benutzt werden.

Ein gewöhnlicher langer Trog, wie er von Elektrometallurgen und Galvanoplastikern meistens zum Auflösen und Fällen der Metalle angewendet wird, wird mit einer ungefähr bis 6° B. verdünnten schwefelsauren Lösung gefüllt.

In die Lösung des Troges werden in entsprechender Tiefe einer oder, wenn nötig, mehrere Dialysatoren, die unten näher beschrieben sind, querüber eingesenkt und mit derselben Lösung gefüllt.

An den beiden Seiten des Dialysators entlang werden in einer Entfernung von einem oder höchstens zwei Zoll, ebenfalls quer über den Trog und über den positiven Pol kürzere Kupferstangen gelegt, und zwar so, dass das eine Ende auf der langen Kupferstange und das andere auf dem entgegengesetzten Rand des Troges fest aufliegt.

Dabei muss darauf geachtet werden, dass die kurzen Querstangen den andern Pol nicht berühren. Um dieses zu vermeiden, kann zu diesem Zwecke eine Holzleiste angebracht werden, die die lange Kupferstange entlang läuft.

Direkt über den Dialysator wird eine andere kurze Kupferstange gelegt, die mit dem einen Ende auf dem negativen Pole und mit dem andern auf dem entgegengesetzten Rand des Troges fest aufliegt.

Natürlicherweise muss auch hier die Berührung mit dem positiven Pole verhindert werden.

Die kurzen Kupferstangen, die mit dem einen Ende auf dem positiven Pole liegen, sind nun die Anodenpole und die auf dem negativen Pole die Kathodenpole.

An erstere werden vermittelst Haken die aufzulösenden Metalle als Anoden gehängt und an letztere entsprechend grosse Kupfer- oder Kohlenplatten als Kathoden.

Die Dialysatoren sind in Form eines schmalen Kastens gemacht,

dem Troge entsprechend lang und tief. Die Seiten derselben sind aus dünnem Holz oder gut gegerbtem Leder hergestellt. Zur Befestigung derselben dürfen keine eiserne, kupferne oder messingene Nägel verwendet werden; Holzleisten und Holzschrauben eignen sich am besten hierzu. Der innere Spielraum beträgt ein bis zwei Zoll.

Da es indes nicht notwendig ist, die Stellung der Dialysatoren zu verändern, so können dieselben, wenn gewünscht, im Trog fest angebracht werden.

Ist alles in beschriebener Weise arrangiert, so wird der elektrische Strom in das Bad geleitet und es entsteht folgende Aktion.

Das Wasser wird durch den Strom in Sauer- und Wasserstoff zersetzt; der Sauerstoff geht zur Anode und löst die in Schwefelsäure auflösbaren Metalle auf. Die aufgelösten Metalle wollen nun an die Kathode gehen, können aber nicht durch den Dialysator hindurch, welcher, wenn gut gemacht, unter Einfluss des elektrischen Stromes auch nicht die geringste Spur der aufgelösten Metalle hindurchlässt.

Der Wasserstoff hingegen geht durch den Dialysator an die Kathode und nimmt die positivsten Metalle, die in der Anode enthalten sind, mit sich, wie z. B. Palladium etc., bzw. die Metalloide Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, Tellur. Diese Stoffe lässt er in Form eines schwarzbraunen Schlammes im Dialysator zurück und geht als Gas frei in die Luft.

Diese Aktion geht so lange vor sich, bis die Lösung gesättigt oder das Metall aufgelöst ist.

Das Gold, welches von der Schwefelsäure nicht angegriffen wird, wird durch den Sauerstoff in Form eines schwarzen Pulvers hinweggeschleudert und fällt dann auf ein am Boden des Gefäßes angebrachtes Filter. Wenn die Lösung genügend gesättigt ist, wird sie abgezogen und kann dann in jeder beliebigen Weise behandelt werden, um die darin enthaltenen Metalle wieder zu gewinnen.

Vorzugsweise soll das beschriebene Verfahren zur Verarbeitung von den in Schwefelsäure löslichen Kupfer- und Silberlegierungen dienen. Diese enthalten zuweilen Gold und nur in ganz geringen Quantitäten Arsen, Schwefel, Phosphor, Palladium, Tellur und Antimon.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Scheidung von solchen Metalllegierungen, welche sich in Schwefelsäure auflösen, mittelst elektrolytischer Dialyse, wobei durch eine einzige Operation Kupfer, Silber oder Gold bzw. Phosphor, Schwefel, Arsen, Palladium und Antimon dadurch geschieden werden, dass die Kathoden mit einem den Niederschlag der aufgelösten Metalle verhindernden Material umgeben sind und eine Lösung der zu gewinnenden Metalle erhalten wird, aus welcher nach bekannten Methoden die einzelnen Elemente ausserhalb des Apparates niedergeschlagen werden.
2. Anwendung eines Apparates mit Dialysatoren aus Holz oder Leder zu dem durch Patentanspruch 1. geschützten Verfahren.

D.R.P. Nr. 31105. Klasse 40.

Henry Renner Cassel in London.

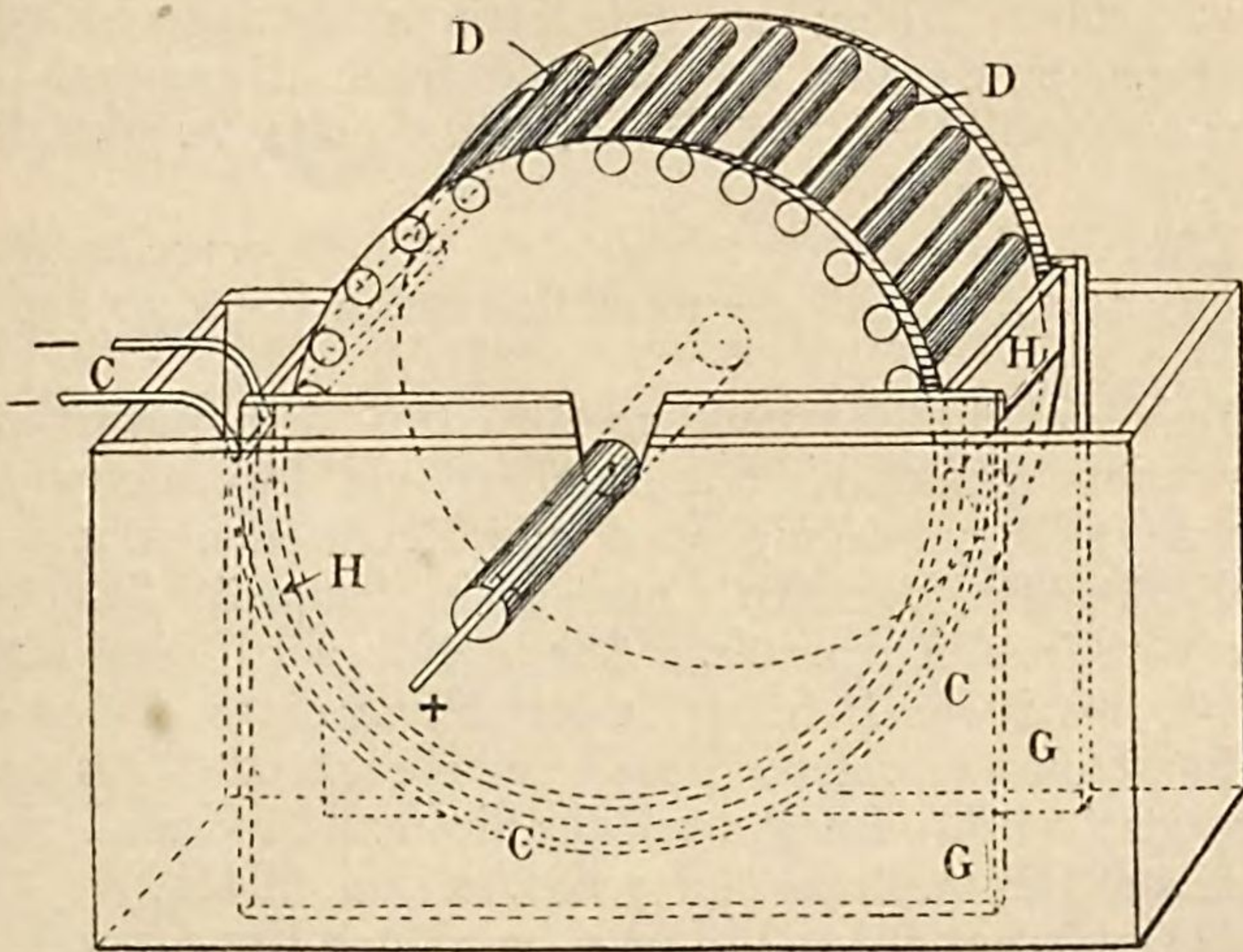
Elektrolytisches Verfahren zur Behandlung von goldhaltigen Erzen und Substanzen behufs Gewinnung des Goldes nebst dem erforderlichen Apparate.

Patentiert vom 15. März 1884 ab.

Metalle, Erze und besonders goldhaltige Verbindungen können vorteilhaft und billig in Kochsalzlösung elektrolytisch behandelt werden, wenn nötige Vorsichtsmassregeln und entsprechende Apparate dazu verwendet werden.

Es ist wohlbekannt, dass Chlor das im Erze verteilte Gold energisch angreift, ebenso ist es wohlbekannt, dass die Aktion des Chlors *in statu nascendi* bedeutend wirksamer ist als Chlor, das separat erzeugt wird. Wenn deshalb die Metalle oder Erze in einer Chlor enthaltenden Lösung elektrolytisch behandelt werden, so greift das am positiven

Fig. 45.



Pol sich bildende Chlor die Metalle energisch an und besonders rasch löst es Gold auf.

Wenn aber eine Kochsalzlösung elektrolytisch zersetzt wird, so entstehen durch sekundäre Reaktionen freie Säuren und diese freien Säuren verhindern häufig die Gewinnung des Goldes dadurch, dass sie das Eisen in den Erzen auflösen, wodurch Eisenoxydullösungen entstehen, welche, wie bekannt, das in Lösung sich befindende Chlorgold sofort niederschlagen. Das niedergeschlagene Gold fällt natürlich in die Erze zurück und kann also auf diese Weise nicht gewonnen werden.

Um nun zu verhindern, dass das Eisen von den sich bildenden Säuren angegriffen und gelöst wird, füge ich dem Erze oder der Lösung eine Substanz bei, für welche die Säuren eine grössere Affinität haben als für das Eisen. Diese Substanz ist Kalk oder irgend ein Alkali,

welches die Säuren neutralisiert, jedoch das in Lösung sich befindende Gold nicht niederschlägt.

Oder aber ich gebrauche eine Lösung, welche unter elektrolytischer Zersetzung Chlor und Alkali freisetzt, welches letztere die Säuren neutralisiert, ohne Gold niederschlagen, z. B. eine Lösung von Chlorcalcium. Dadurch also, dass sich keine Eisenoxydullösungen bilden können, bleibt das am positiven Pol aufgelöste Gold in Lösung; diese Lösung wird abgezogen und das Gold kann dann durch Eisen oder anderweitig daraus präzipitiert werden.

Die Apparate, die ich zur elektrolytischen Behandlung von Erzen in Chlorlösungen anwende, sind besonderer Konstruktion und haben die Zwecke, entweder das am positiven Pol aufgelöste Gold zu verhindern, sich am negativen Pol niederschlagen, oder aber das Gold an diesem Pol niederschlagen, jedoch zu verhindern, dass die Erze die Kathode erreichen, sonst würden dieselben sich wieder mit dem Golde vermischen. Im ersten Falle trenne ich Anode von Kathode durch ein poröses Material, durch welches die elektrolytische Aktion ungestört wirken kann, welches aber von genügender Dichtigkeit sein muss, um die Metallösungen zurückzuhalten. Gyps, gebrannter poröser Thon oder poröses Holz können dazu verwendet werden. Lasse ich aber das aufgelöste Metall an die Kathode gelangen, um daselbst niedergeschlagen zu werden, so muss ein Material angewendet werden, welches filtrierend die Erze zurückhält. Zu diesem Zwecke sind Asbest, Schlackenwolle u. dergl. die geeignetsten.

Der Kürze halber nenne ich den die Anode umgebenden Behälter den positiven, den die Kathode umschliessenden Behälter den negativen Behälter.

Das pulverisierte Erz muss natürlich in dem positiven Behälter behandelt werden. Damit aber auch alles Gold daraus gewonnen wird, ist es unumgänglich notwendig, dass alle Metallteilchen mit der Anode selbst in Berührung kommen, und darin hauptsächlich besteht die Wirksamkeit meines Apparates. Am besten wird dies nun bewirkt, wenn man den positiven Behälter in der Form eines Fasses oder einer Trommel konstruiert, welche durch entsprechende Transmission in Rotation gesetzt wird. Im Innern der Trommel befinden sich Kohlen- oder Graphitstangen, welche den positiven Pol bilden.

Durch Umdrehung der Trommel wird das Erz fortwährend gegen die Kohlenstangen oder Anoden geworfen und somit kommt jedes Metallteilchen mit dem positiven Pol in Berührung, oder aber ich konstruiere den positiven Pol aus Kohlenstangen oder Platten, die die Schaufeln eines Schaufelrades bilden, das dann durch das pulverisierte Erz gedreht wird, wodurch ebenfalls die Metallteilchen mit der Anode in Berührung kommen. Man kann auch Kohlenplatten im positiven Behälter befestigen und ein hölzernes oder anderes Schaufelrad zum Aufrühren gebrauchen: der erstere Plan ist aber der bessere.

Patentansprüche.

1. Das Verfahren zur Behandlung von goldhaltigen Erzen und Substanzen zwecks Gewinnung von Gold, bestehend in der elektrolytischen Zersetzung der Chlornatrium enthaltenden Lösung unter Zusatz von Kalk zur Neutralisierung der durch sekundäre Re-

aktionen gebildeten Säuren und Verhinderung der Entstehung von Metalllösungen, welche das in Lösung befindliche Gold niederschlagen würden bzw. die Verwendung einer Lösung, z. B. von Chlorcalcium, zu demselben Zwecke, welche unter elektrolytischer Zersetzung Chlor und Alkali hergiebt.

2. Die Konstruktion eines Apparates zur elektrolytischen Behandlung goldhaltiger Erze und Substanzen, bestehend aus einem Behälter, der den negativen Pol enthält, und einer den positiven Pol tragenden rotierenden Trommel, in welche die pulverisierten Erze in fortwährender Bewegung erhalten und mit der Anode in stetige Berührung gebracht werden, insbesondere bei einem solchen Apparate:

- a) die Konstruktion der Trommel aus Kohlenstäben oder -Platten;
- b) die Anordnung eines Diaphragmas *H* aus porösem Material zur Herstellung einer positiven und negativen Abteilung im Behälter in Verbindung mit dem in dem positiven Teil rotierenden Schaufelrad, das aus Kohlenstäben oder -Platten gebildet ist;
- c) die Konstruktion des aus Kohle hergestellten und als Rührwerk ausgebildeten Poles, sowie die von dem negativen Pole getrennte Anordnung desselben im Innern eines zellenförmigen Apparates.

D.R.P. Nr. 38774. Klasse 40.

The Cassel Gold Extracting Company in Glasgow.

Neuerung an Apparaten zur Behandlung von Metallen, Legierungen, insbesondere goldhaltigen Verbindungen mit nascierendem, durch Elektrolyse erzeugtem Chlor.

Patentiert vom 14. Mai 1886 ab.

Der Zweck dieser Erfindung ist, Metalle, Legierungen und Erze, besonders goldhaltige Verbindungen durch Elektrolyse in einem Apparat zu behandeln, in welchem Chlor und Sauerstoff *in statu nascendi* vorhanden sind, wodurch die Metalle an dem positiven Pol aufgelöst und darauf an dem negativen Pol abgelagert werden.

Das kräftigste Lösungsmittel, das man für die Gewinnung von Gold und vielem anderen Metall in grossem Massstabe erzeugen kann, ist Chlor, und dies kann leicht durch elektrolytische Zersetzung einer Lösung von Kochsalz gewonnen werden. Chlor und Sauerstoff werden an der Anode frei, und wenn dieser Pol aus Metall hergestellt ist, wird er leicht aufgelöst und das aufgelöste Metall an der Kathode abgesetzt; ist jedoch die Anode aus Kohle hergestellt, so wird jedes Metallpartikelchen, welches mit derselben während der Elektrolyse in Kontakt kommt, gleichfalls schnell gelöst.

Golderze, welche Antimon, Schwefel, Arsen, Tellur, Wismut und viele andere Verbindungen enthalten, werden als strengflüssige bezeichnet und allgemein auch Pyrite genannt. Ihre Behandlung bietet grosse Schwierigkeiten, und bisher war es immer erforderlich, sie zu rösten oder zu kalcinieren, um den Schwefel, das Arsen, Antimon etc. zu oxydieren und so das Gold freizusetzen.

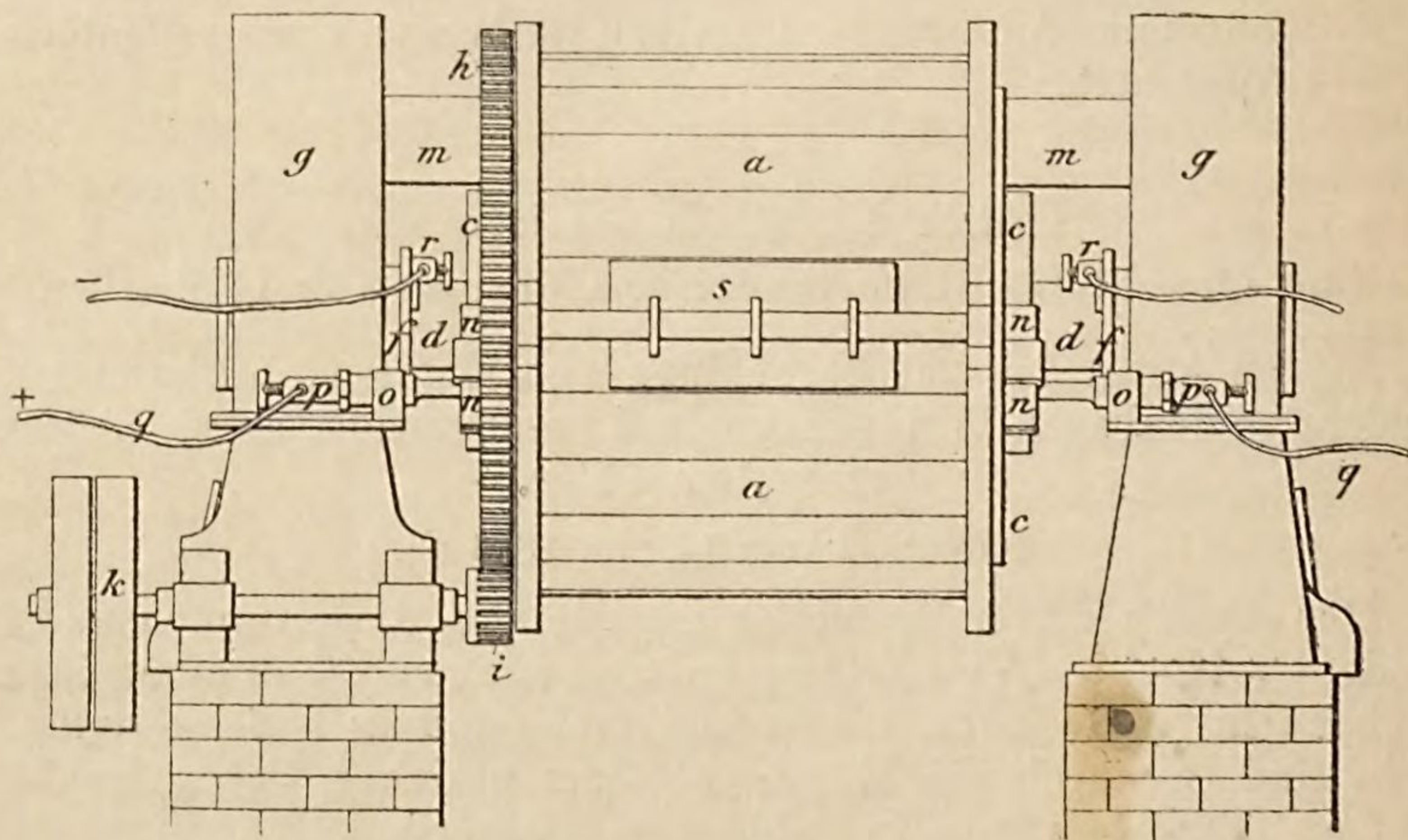
Dies wird nach dem neuen Verfahren überflüssig, da Chlor und

Sauerstoff *in statu nascendi* die Mittel zur Oxydation der Pyrite und Freisetzung von Gold sind, das dann in Chlorgold verwandelt wird; setzt man darauf, wie in unserem Patent Nr. 31105 näher ausgeführt, Kalk hinzu, so wird das Gold in der Kathode in Form eines schwarzen Schlammes abgesetzt.

a ist die Trommel, die zweckmässig aus Holz hergestellt wird; wählt man Metall, so muss die Trommel inwendig sorgfältig isoliert werden. Dieselbe enthält eine Anzahl Kohlenstangen oder Platten als Anoden, oder die Innenseite kann mit Kohle oder Graphit vollständig bekleidet werden.

Es hat sich als zweckmässig gezeigt, die Kohlen im Innern der Trommel horizontal anzuordnen, und um an den vortretenden Enden Leckage zu vermeiden, kann Gummilösung oder ein fester Leim angewendet werden. Die Enden der Kohlen werden metallisch gemacht, indem man z. B. entweder auf denselben ein Metall niederschlagen lässt oder auf denselben Drähte festlötet. Die einzelnen Kohlen werden

Fig. 46.



miteinander durch ein Metallband *c* verbunden, das an die vorstehenden Enden der Kohlen *b* angelötet oder angeschraubt wird. Die Trommel sitzt auf einer hohlen Welle *d* aus Kupfer, Eisen oder einem anderen passenden Metall. Der Teil der Welle, welcher innerhalb der Trommel liegt, ist mit zahlreichen Löchern versehen, die so verteilt sind, dass die Tragfähigkeit der Welle nicht in Frage gestellt wird. Nach sorgfältiger Isolierung der äusseren Fläche der Welle wird Asbestgewebe um dieselbe gelegt, welches die Löcher bedeckt; in gleicher Weise kann man auch alle der Wirkung der Lösung in der Trommel ausgesetzten sonstigen Teile derselben bekleiden.

Als Elektrolyt kommt gewöhnliches Salzwasser in Anwendung. Die Trommel wird mit den Erzen durch Oeffnungen *s* beschickt, deren dichter Schluss durch eine Gummiringeinlage herbeigeführt wird. Die Metalle in den pulverisierten Erzen werden konstant gegen die Anoden geworfen, wenn die Trommel in Drehung ist, und bilden auf diese

Weise häufig selbst einen Teil der Anode und werden dadurch in recht innigen Kontakt mit dem an dem positiven Pol in Entstehung befindlichen Chlor und Sauerstoff gebracht und rasch gelöst. Die in Lösung befindlichen Metalle werden elektrolytisch in der Welle abgelagert, die doch den negativen Pol bildet, und zwar als ein schwarzer Schlamm, der von hier durch die archimedische Schraube den Behältern *g* zugeführt wird, um gesammelt und geschmolzen zu werden.

Patentansprüche.

Zur Behandlung von Metallen, Legierungen, insbesondere goldhaltigen Verbindungen mit nascierendem, durch Elektrolyse erzeugtem Chlor:

1. ein Apparat, bestehend aus einer drehbaren Trommel *a*, welche die den positiven Pol bildenden Kohlen enthält und auf einer hohlen, mit Löchern *e* versehenen Welle *d* montiert ist, deren Enden in Behälter *g* reichen, welche die Kathoden bilden, wobei zwischen die Kohlen und die Welle *d* Asbest oder dergleichen eingelegt ist, um zu verhindern, dass die in der Trommel *a* untergebrachten Erze in die Welle *d* gelangen, während die durch Elektrolyse gelösten Metalle in diese Welle geführt und dort abgelagert werden;
2. die Anordnung einer Transportschraube in der Welle *d*, um die in derselben abgelagerten Metalle in die Behälter *g* abzuführen, sobald sich die Trommel dreht, und eine Cirkulation des angewendeten Elektrolytes durch den Apparat zu veranlassen;
3. die Verbindung der Kohlen durch metallische Stangen oder Bänder *c*, auf den Bürsten oder Walzen *n* aufliegen und mit einem Pole der Dynamomaschine oder anderen Elektrizitätsquelle verbunden sind, während die Welle *d* oder die Behälter *g* mit dem anderen Pole der Elektrizitätsquelle in Verbindung gebracht sind.

D.R.P. Nr. 45774. Klasse 40.

George Jones Atkins in Tottenham (Grafschaft Middlesex, England).

Elektrolytischer Apparat zum kontinuierlichen Abscheiden von Gold und andern Edelmetallen aus ihren Erzen.

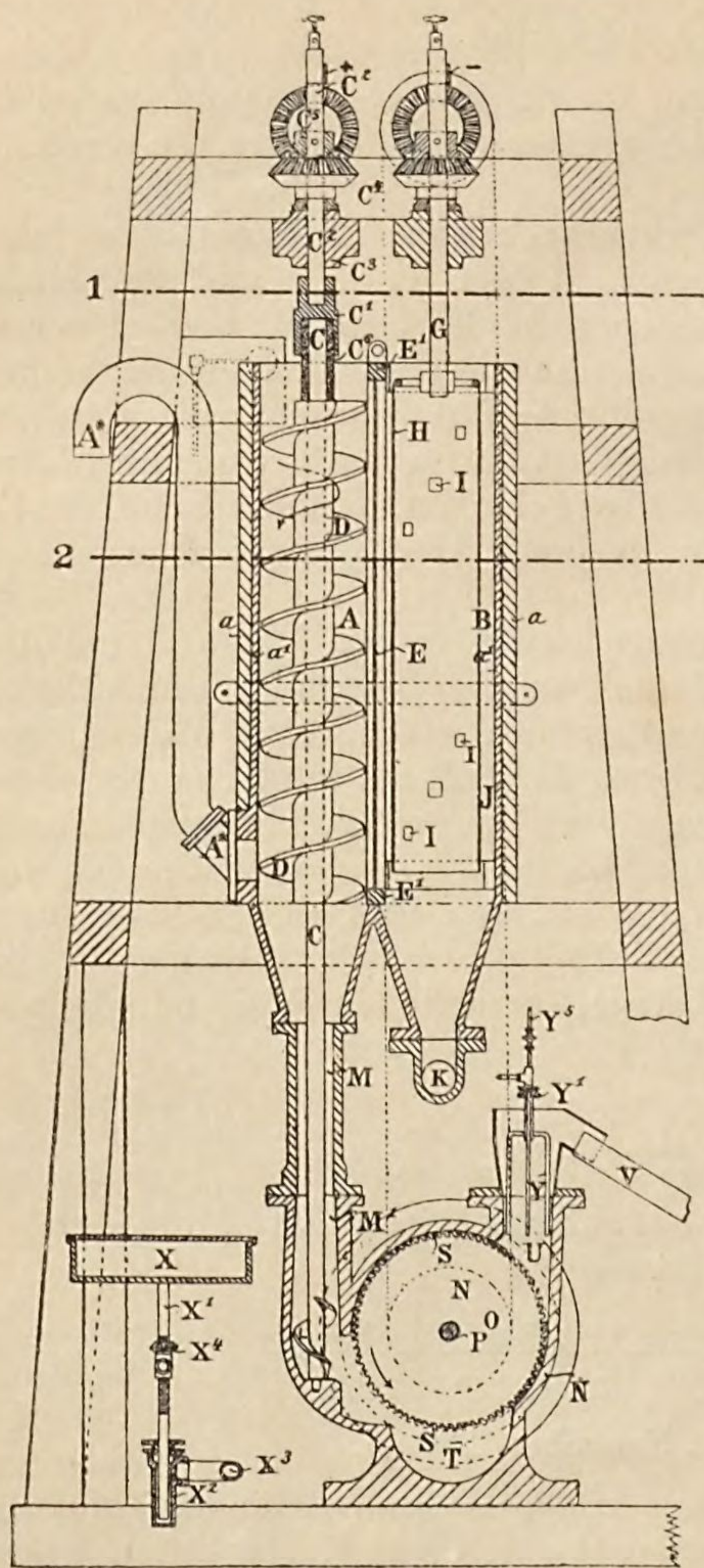
Patentiert vom 27. November 1887 ab.

Die Erfindung hat den Zweck, Gold, Silber und andere Metalle aus ihren Erzen abzuscheiden, und behandelt die Konstruktion eines Apparates, in welchem die Abscheidung der unedlen Metalle auf elektrolytischem Wege und die Gewinnung der Edelmetalle durch Amalgamierung erfolgt.

AB ist eine vertikale Kammer, welche in zwei cylindrische Teile geteilt ist, welche entsprechend die Anoden- und Kathodenabteilung des elektrolytischen Apparates bilden. Der Anodenabteilung wird das gemahlene oder pulverisierte zu behandelnde Erz in trockenem oder nassem Zustande von einem Trichter oder einer anderen geeigneten Beschickungsvorrichtung zugeführt, welche in der Zeichnung Darstellung

nicht gefunden hat. Die Kammer AB kann aus einem äusseren Mantel a , der aus Holz, Eisen, Steingut oder anderem passenden Material gebildet ist, und einem inneren Gehäuse a^1 aus Guttapercha, Ebonit, Steingut oder einem anderen passenden Material bestehen, welches von dem angewendeten Elektrolyte nicht angegriffen wird.

Fig. 47.



Vertikal in der Anodenabteilung A ist eine drehbare Welle C angeordnet, welche eine Schraube D mit breitem Blatt aus Kohle, Blei, Bleisuperoxyd, peroxydier-tem Blei oder einem anderen geeigneten Material trägt, welches ein Elektrizitätsleiter ist, ohne aber in der angewendeten elektrolytischen Lösung löslich zu sein. Die Kante des Schraubenblattes tritt möglichst nahe an die Seitenwände der Abteilung A heran, ohne sie jedoch zu berühren. Die Welle C besteht aus Holz oder anderem passenden Material, das Elektrizität nicht leitet, und wird zweckmässig vierkantig hergestellt; das Loch in dem Schraubenblatt D ist entsprechend viereckig. Das obere Ende der Welle C ist in einer Metallmuffe C^1 befestigt, die mit einer metallischen Welle C^2 verbunden ist, welche sich in den Lagern C^3 dreht. C^4 ist ein Kegelrad, das sich lose auf der Welle C^2 drehen kann. C^5 ist ein auf der Welle C^2 befestigter Ring, welcher auf der oberen Fläche des Kegelrades C^4 ruht, auf dasselbe das Gewicht der Welle C und ihrer Schraube D überträgt, so dass es, sobald sich der Trieb C^4 dreht, die Welle C und Schraube D durch Reibung zwischen dem Trieb C^4 und Ring C^5 mitnimmt. Wenn der Wider-

stand der Schraube D gegen die Bewegung grösser als die Reibung ist, so läuft der Trieb C^4 weiter, ohne die Welle C und Schraube D mitzunehmen. Diese Einrichtung wirkt danach als Sicherheitsreibungsantrieb und verhindert eine Beschädigung der Schraube D oder ihrer Welle C . Zwischen der Schraube D und der Muffe C^1 , d. h. also auch mit der Welle C^2 , ist durch die Hülse C^6 aus Kohle oder einem anderen leitenden Material elektrische Verbindung hergestellt.

Die Kathodenabteilung B ist mit einer metallischen, vertikalen,

umlaufenden Welle *G* versehen, die zweckmässig mit Reibungsantrieb, ähnlich wie die Welle der Anodenabteilung, ausgestattet ist. Diese Welle *G* trägt einen Kathodencylinder *H* aus Kupfer oder anderem geeigneten Leitungsmaterial, der zweckmässig mit Löchern *J* versehen ist, um eine Gleichmässigkeit der Stärke der elektrolytischen Lösung im Innern und ausserhalb des Cylinders *H* zu sichern. *J* sind Abstreicher aus Gummi oder anderem biegsamen Material, die in der Kathodenabteilung *B* zu dem Zwecke angebracht sind, um die schwammige oder schlammige Ablagerung auf dem umlaufenden Kathodencylinder *H* von demselben zu entfernen. Diese Ablagerung wird an dem Boden der Kathodenabteilung gesammelt und durch die Oeffnung *K* periodisch daraus entfernt.

Zwischen der Anoden- und Kathodenabteilung *A* und *B* ist eine poröse Scheidewand oder ein Filter *E* aus Flanell oder Filz, eine poröse Platte oder ein anderes bekanntes Filtermaterial vorgesehen, welche Scheidewand den Durchtritt der Masse in die Kathodenabteilung verhindert, dagegen eine freie Zirkulation des Elektrolytes zwischen der Anoden- und Kathodenabteilung gestattet. Diese Scheidewand oder dieses Filter *E* wird zweckmässig in einen Rahmen *E*¹ eingespannt, der in Nuten vertikal verschoben werden kann, so dass man ihn leicht herausnehmen und eventuell bequem reinigen und reparieren kann.

Sobald die Schraube *D* in der Anodenabteilung *A* in Richtung des Pfeiles in Drehung gesetzt wird, veranlasst sie ein kontinuierliches Heben des zerkleinerten Erzes gegen den oberen Teil der Abteilung entgegen der Wirkung der Schwere, welche das Fallen des Materials längs der oberen geneigten Fläche der Schraube veranlasst; es wird also das Herabgeben der Erzpartikelchen in der elektrolytischen Lösung verzögert und diese Partikelchen bleiben mit der Anodenschraube genügend lange in Berührung, um die Oxydation, Chlorierung oder andere Einwirkung auf das Erz (je nach dem Charakter der angewendeten Lösung) durch die an der Anode freigewordenen elektro-negativen Elemente vor sich gehen zu lassen.

Anstatt die Schraube *D* in Richtung des eingezeichneten Pfeiles, Fig. 52, umlaufen zu lassen, kann sie auch nach entgegengesetzter Richtung in Fällen in Drehung gesetzt werden, wo die elektrolytische Einwirkung auf das Erz genügend schnell ist, um dies zuzulassen. Unter Umständen kann die Schraube *D* ohne Bewegung bleiben und das Erz auf der oberen Fläche der Schraube durch die Wirkung der oben in die Anodenabteilung eingeführten Lösung nach unten gelangen. Diese Lösung geht durch die Anodenabteilung und fliesst daraus aus dem Rohr *A* ab, um wiederum durch eine Pumpe etc. der Abteilung oben aufgegeben zu werden; die Masse und etwa darin verbleibendes Metall geht dabei aus der Anodenabteilung durch den Kanal *M* ab, wie näher ausgeführt werden soll.

Zuweilen wird die Schraube *D* in der Anodenabteilung durch eine Anzahl Böden oder Siebe ersetzt, die so angeordnet sind, dass das Erz auf seinem Wege von oben nach unten durch die Anodenabteilung von einem Sieb auf das andere fällt, welche aus einem Material, ähnlich dem für die Schraube *D* verwendeten, bestehen und wie diese als der unlösliche Teil des positiven oder Anodenpoles des

elektrolytischen Apparates wirken. Diese Siebe können gegeneinander geneigt sein und bleiben in Ruhe oder werden in zweckmässiger Weise je nach den Umständen bewegt.

Nachdem das pulverisierte Erz mehr oder weniger in der Anodenabteilung *A* von den unedleren Metallen, die in der elektrolytischen Lösung löslich sind, befreit worden ist, geht das Erz, welches noch das Gold und meist auch Silber enthält, in den unteren Teil der Anodenabteilung über.

Dieser untere Teil ist zweckmässig konisch zulaufend und geht in den Kanal oder das Rohr *M* über, das aus nicht leitendem Material besteht und in Kommunikation mit dem Einlassrohr *M*¹ des Amalgamierungsapparates steht. Das angeführte pulverisierte Erz kann nach unten durch das Rohr *M*¹, durch die Transportschnecke *L* oder eine gleichwertige, durch das untere Ende der Welle *C* der Schraube *D* bethätigte Vorrichtung gedrückt werden.

Der Amalgamierungsapparat besteht aus einem horizontalen Cylinder *N* von Gusseisen oder z. B. auch Schiefer mit geschlossenen Enden. Der Cylinder enthält eine rotierende Trommel *O*, welche durch die in Stopfbüchsen *Q* der Cylinderdeckel von *N* laufende Welle getragen und durch die festen und losen Scheiben *R* oder in anderer Weise angetrieben wird. Der Umfang und die Seiten oder Enden der Trommel *O* treten mehr oder weniger dicht an den innern Umfang des Cylinders *N* heran. Quer über dem Umfange dieser Trommel *O* sind Rinnen oder Kanäle *S* hergestellt, und die so gebildeten Räume sowohl wie der Spielraum zwischen der Trommel und dem Cylinder werden mit Quecksilber gefüllt. Zur Aufnahme von überschüssigem Quecksilber ist unten im Cylinder *N* eine Vertiefung *T* vorgesehen.

Der positive Pol einer Dynamo oder eines anderen passenden Elektrizitätserzeugers wird durch die Bürste + mit der Welle *C*² und der Schraube *D* in der Anodenabteilung *A* und der negative Pol dieses Generators durch die Bürste — mit der Welle *G* und dem Cylinder *H* in der Kathodenabteilung *B* verbunden. Die üblichen Mittel werden natürlich angewendet, um eine entsprechende Isolation der Teile des elektrolytischen Apparates zu bewirken, die eine derartige Behandlung erfordern.

Die Abteilungen *A* und *B* werden nun mit einer der bekannten elektrolytischen Lösungen je nach der Natur des zu behandelnden Erzes und des zu erreichenden Resultats gefüllt, worauf das zu behandelnde Erz, nachdem es pulverisiert worden, allmählich und kontinuierlich durch einen Beschickungstrichter etc. der Anodenabteilung *A* oben aufgegeben wird. Das Erz fällt auf die Schraube *D* und gelangt infolge seiner Schwere auf der geneigten Fläche der Schraube nach unten. Da letztere aber zweckmässig in der Richtung gedreht wird, welche das Erz nach dem oberen Teil der Anodenabteilung zu heben bestrebt ist, so wird die Bewegung des Erzes von oben nach unten durch die elektrolytische Lösung verzögert und das ganze Erz eine erhebliche Zeit lang mit dem Anodenpol in Kontakt gelassen, um den löslichen Teil des Erzes zu bilden, während jedes Partikelchen der Einwirkung der dort erzeugten elektronegativen Elemente ausgesetzt ist. Die elektropositiven Elemente, welche aus der Lösung der Metalle in der Anodenabteilung *A* entstehen, gehen durch die Scheidewand oder

das Filter *E* in die Kathodenabteilung *B* und werden dort auf dem Kathodencylinder *H* niedergeschlagen als ein pulverförmiger metallischer Niederschlag, welcher von dem Cylinder *H* durch die Abstreicher *J* entfernt wird und schliesslich auf den Boden der Kathodenabteilung gelangt, von wo er von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich zur spätern Behandlung oder zwecks Aufsammlung, je nach seiner Natur oder den Umständen, entfernt wird.

Patentansprüche.

1. Ein elektrolytischer Apparat zum kontinuierlichen Abscheiden von Gold und anderen Edelmetallen aus ihren Erzen, bestehend aus einer senkrechten, durch eine Filtrationsvorrichtung (*E*) in zwei Abteilungen (*A B*) getrennten Kammer, wobei entweder die die Anode oder die Kathode bildende Abteilung je nach der Natur des Erzes und des abzuscheidenden Metalles mit einer aus leitendem oder nichtleitendem unlöslichen Material hergestellte Vorrichtung, z. B. einer Schraube (*D*) oder schräg gestellten, übereinander liegenden Sieben, zur Verzögerung des Durchtritts des Erzes und ausserdem die diese Hemmungsvorrichtung enthaltende Kammer mit einem Auslass (*M*) versehen ist, durch welchen die Gangmasse kontinuierlich entfernt werden kann, während die Kathodenabteilung eine rotierende Kathode (*H*), biegsame Abstreicher (*J*) und unten einen Auslass (*K*) erhält, zu dem Zwecke, um den von der Kathode abgestrichenen Niederschlag kontinuierlich oder intermittierend vom Boden entfernen zu können.
2. An dem unter 1. angegebenen elektrolytischen Apparate die Abänderung, dass derselbe aus einer Abteilung gebildet wird, deren Wand aus leitendem Material entweder den positiven oder negativen Pol bildet, während die ebenfalls aus leitendem Material hergestellte Hemmungsvorrichtung von einem als Filter dienenden porösen Cylinder eingeschlossen wird.
3. In Verbindung mit dem unter 1. oder mit dem unter 2. angegebenen Extraktionsapparat ein Amalgamierungsapparat, bestehend aus einem mit Ein- und Auslass versehenen Cylinder und einer umlaufenden Trommel (*O*), sowie gewünschtenfalls einer Rührvorrichtung (*Y*) in dem Auslasse (*U*), um die austretende Gangmasse gewünschtenfalls unter Zufluss von Wasser leichtflüssiger machen zu können, in Verbindung mit einer Quecksilberregulierungsvorrichtung, bestehend aus einem auf und nieder beweglichen Quecksilberbehälter (*X*), zu dem Zwecke, um durch die veränderliche Quecksilbersäule die Menge der in den Amalgamierungsapparat eintretenden extrahierten Gangmasse regeln zu können.

O e s t e r r e i c h i s c h e s P a t e n t .

P. C. A. Loglenne. Verfahren zur Behandlung der Edelmetallerze mittels Elektrolyse 14. Aug. 1888.

E n g l i s c h e P a t e n t e .

Nr. 4811. J. P. Kagenbusch. Gewinnung von Aluminium und Gold aus Thon. 25. Nov. 1879.

Nr. 944. A. E. Scott. Abscheidung von Gold aus Erzen. 20. Febr. 1883.

Nr. 4553. W. A. Thoms. Neuerungen in der Ausscheidung von Platin durch Elektrizität. 1. April 1886.

Nr. 9432. H. Lippmann. Neuerungen in der Behandlung goldführender Stoffe durch Elektrolyse. 20. Juli 1886.

Amerikanische Patente.

Nr. 298663. C. P. Bonnet. Extraktion von Gold und Silber aus ihren Erzen. 13. Mai 1883.

Nr. 317246. E. P. Thompson. Apparat zur Abscheidung von Gold aus seinen Erzen durch elektrolytische Chlorierung und Fällung. 5. Mai 1885.

Nr. 333815. M. Body. Gewinnung von Gold, Silber, Kupfer, Nickel und Kobalt aus ihren Erzen auf elektrolytischem Wege. 5. Jan. 1886.

Französische Patente.

Nr. 176107. The Cassel Gold Extracting Company Limited. Verfahren und Apparat zur Behandlung von goldhaltigen Metallen, Legierungen und besonders Erzen mittels der Elektrolyse. 12. Mai 1886.

Nr. 201671. Minet. Verfahren zur Extraktion von Silber aus seinen Erzen nach chemischer Behandlung, oder direkt aus silberhaltigen Steinen oder Rückständen durch Elektrolyse seiner Chloride, Sulfide oder Fluoride. 31. Okt. 1889.

Belgisches Patent.

Nr. 2390. H. Liepmann. Neuerungen in der elektrolytischen Behandlung von Erzen behufs Erleichterung der Extraktion von Gold, Silber und Kupfer, sowie an den hierzu dienenden Apparaten. 15. Febr. 1887.

Italienisches Patent.

A. Lombard. Elektrolytisches Verfahren zum Ausziehen von Kupfer und Silber aus ihren Erzen. II. Quartal 1887.

Russisches Patent.

Lomonoson. Verfahren zum Reinigen von Platinerz und Aufschmelzen von Platin mittels Elektrizität. 4. Juli 1887.

L. v. Stempel und G. Rottermund. Verfahren zur Extraktion von Gold aus den Gesteinen mittels Elektrizität und Apparat, genannt Chrysoextraktor. 12. Febr. 1888.

Siemens & Halske. Neues elektrisches Verfahren zur Extraktion des Goldes aus seinen Erzen. 1. März 1888.

Elektrolytische Bleichverfahren.

D.R.P. Nr. 30790. Klasse 8.

Eugène Hermite in Rouen (Frankreich).

Neuerung in dem Bleichverfahren für Textilstoffe im allgemeinen und insbesondere für Papierzeug aus irgend welchen Stoffen.

Patentiert vom 4. November 1883 ab.

Das Verfahren besteht aus zwei Arbeitsprozessen, wie folgt:

Erster Arbeitsprozess. Zersetzung von Chlornatrium oder Chlorkalium vermittelt Elektrizität und in Gegenwart eines Metalles, am besten Blei, wodurch Natron oder Kali und Chlorblei erhalten wird.

Der Apparat, welcher zur Ausführung dieses Arbeitsprozesses dient, kann in Form und Anordnung verschieden sein. Beispielsweise ist ein solcher, gute Resultate liefernder Apparat in Fig. 48 dargestellt.

Eine gewisse Anzahl Elemente wird dadurch gebildet, dass man metallisches Blei in eine Lösung von Seesalz eintaucht und den elektrischen Strom hindurchleitet. Zu diesem Zweck setzt man in eine Holzkufe *A* die poröse Zelle *B*, in deren Mitte ein Bleicylinder *C* gestellt wird, welcher die negative Elektrode bildet. Um die Zelle wird ein zweiter Bleicylinder *D* aufgestellt, welcher als positive Elektrode dient. Die Zelle, sowie auch die Kufe werden mit Seesalzlösung gefüllt, welche durch die Pumpe *G* aus dem Behälter *H* nach dem Reservoir *K* gehoben wird, von wo die Lösung in die verschiedenen Elemente zur Verteilung gelangt. Jede Holzkufe *A* hat am Boden ein Ablassrohr *a*, durch welches die erzeugte Lösung von Chlorblei in eine Pfanne *E* geleitet wird, deren Inhalt sich in einem Behälter *F* sammelt. Der elektrische Strom wirkt hauptsächlich auf die in der porösen Zelle eingeschlossene Seesalzlösung, während die den übrigen Teil der Holzkufe anfüllende Auflösung hauptsächlich als Leitungsflüssigkeit dient.

Unter der Einwirkung des elektrischen Stromes bildet sich am positiven Pol Chlorblei und am negativen Pol Aetznatron (oder bei der Verwendung von Chlorkalium Aetzkali).

Die Natronlösung wird vermittelt der Rohre *b*, welche auf den Boden der porösen Zellen *B* ausmünden, nach einem gänzlich geschlossenen Behälter *L* gesaugt; die Saugpumpe *M*, welche mit diesem Behälter kommuniziert, zieht die Natronlösung aus demselben heraus und bringt sie nach dem Reservoir *N*.

Das auf diese Weise gewonnene Natron oder Kali kann für alle gewöhnlich üblichen Bleichverfahren benutzt werden.

Das erzeugte Chlorblei dient zur Herstellung desjenigen Chlors, welcher zum Bleichen der vermittelt Natrons dazu vorbereiteten Stoffe notwendig ist.

Zweiter Arbeitsprozess. Das durch die vorhergehende erste Operation erhaltene Chlorblei wird mit einem Zusatz von Wasser und einer kleinen Menge Salzsäure auf elektrolytischem Wege in Gegenwart der Textilstoffe oder des Papierzeuges behandelt.

Fig. 49 u. 50 stellt einen Holländer im Schnitt mit der Einrichtung zum Bleichen des Papierzeuges dar.

Auf den Boden der Kufe eines Holländers, wie er bei der Fabrikation von gewöhnlichem Papier gebraucht wird und welcher von

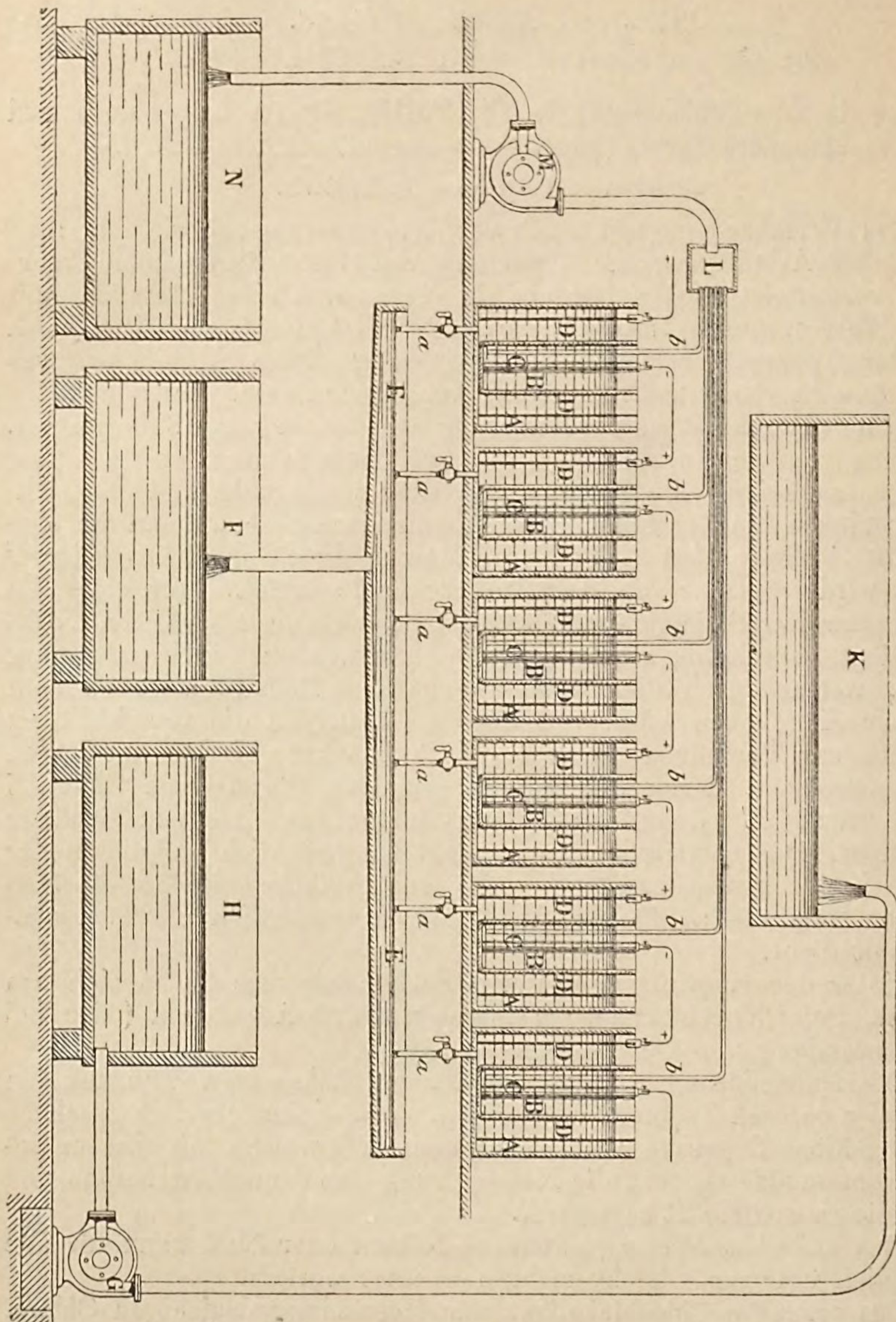
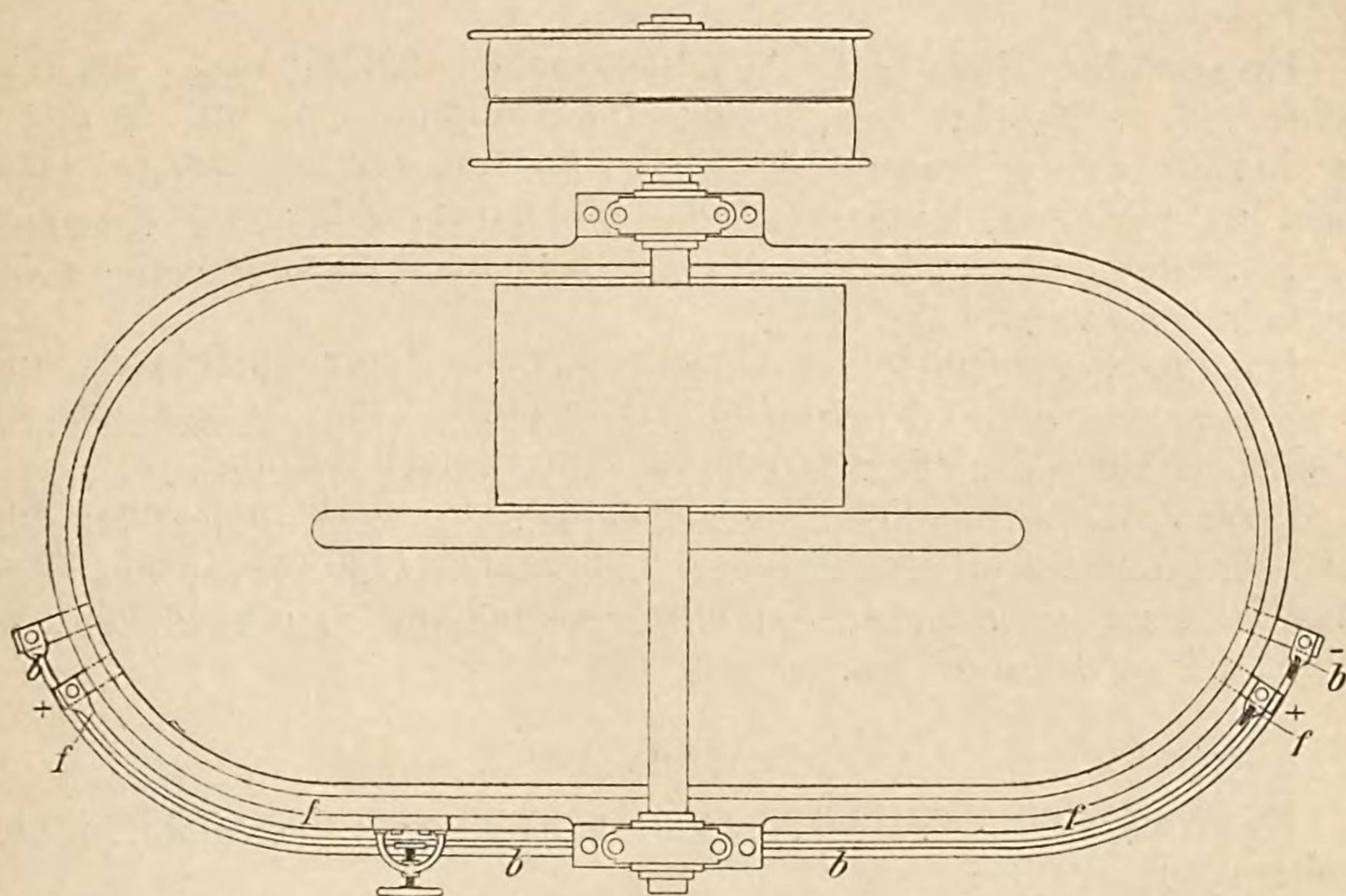


Fig. 48.

Eisen, Holz oder irgend einem andern Material sein kann, wird eine Bleiplatte *a* gelegt, welche den ganzen Boden der Kufe bedeckt und an beiden Enden mit Kupferstangen *b* verbunden ist, welche zu den Polen eines auf den Konduktoren einer elektrodynamischen Maschine montierten Stromwechslers führen.

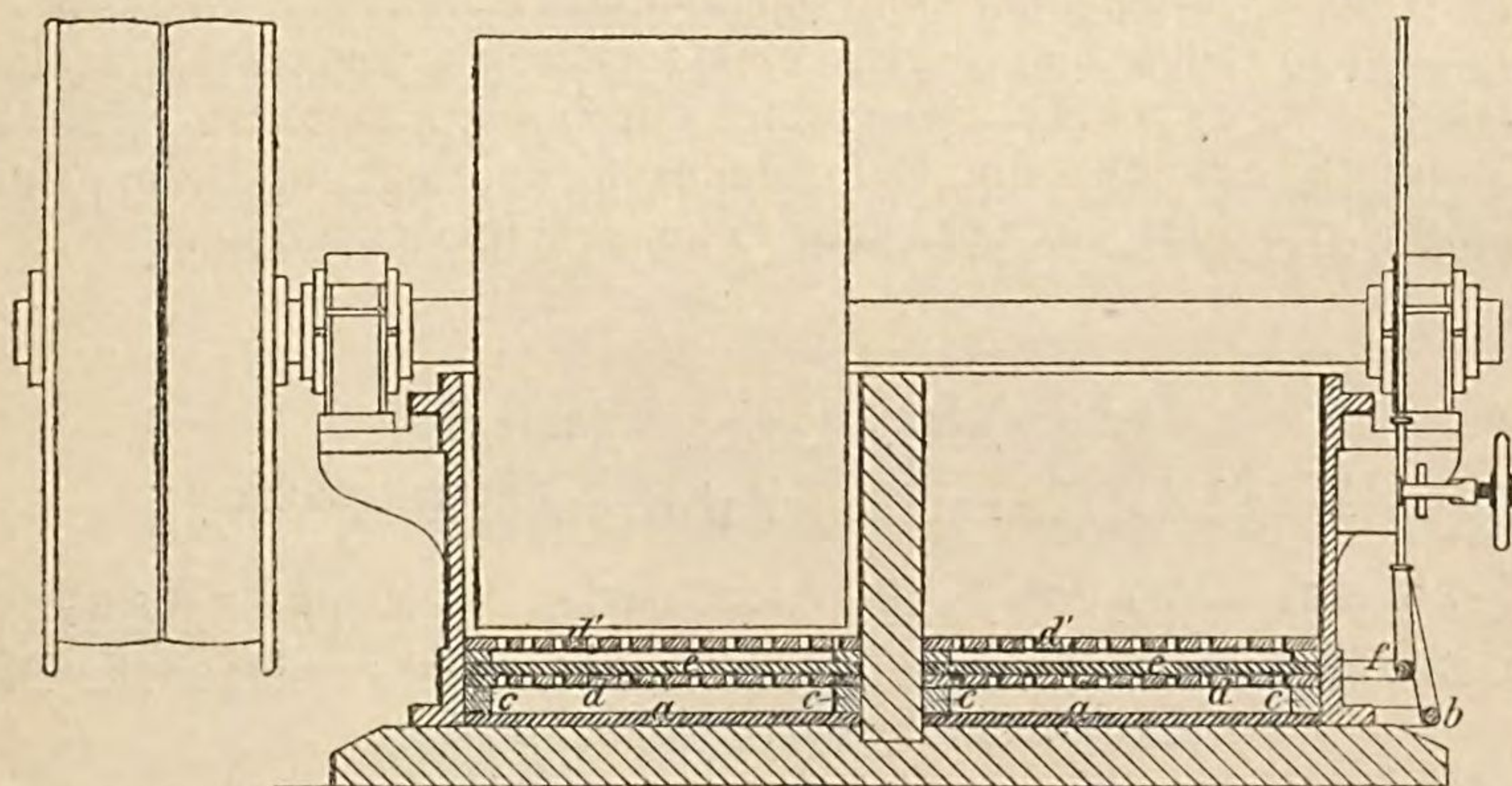
Ueber diese Bleiplatte ist ein Holzrahmen *c* gelegt, welcher zur Unterstützung eines Drahtnetzes oder, noch besser, von gelochten Platten *d* von gebranntem Thon dient. Oberhalb dieses Drahtnetzes oder der gebrannten Thonplatten wird eine Kohlenplatte *e* oder ein

Fig. 49.



Platinblech gelegt, welches durch eine zweite Kupferstange *f* mit dem andern Pol des genannten Stromwechslers verbunden ist. Ueber die Kohlenplatte wird wieder ein Holzrahmen gelegt, welcher ein zweites

Fig. 50.



Drahtnetz oder gelochte Platten *d*¹ von gebranntem Thon trägt. Das Papierzeug wird auf dieses zweite Drahtnetz oder die Platten *d*¹ von gebranntem Thon gelegt und die Kufe mit Wasser und Chlorblei, Chlorzink oder irgend einem andern Chlormetall gefüllt. Die Kohlen-

platte steht mit dem positiven, die Bleiplatte mit dem negativen Pol des Stromwechslers in Verbindung.

Unter dem Einfluss des elektrischen Stromes wird das Chlormetall zerlegt; das Metall schlägt sich auf der Bleiplatte *a* nieder und füllt den Raum aus, welcher zwischen letzterer Platte und den gelochten Platten *d* aus gebranntem Thon besteht. Das freiwerdende Chlor entwickelt und verteilt sich in dem die Kufe anfüllenden Papierzeug und bleicht dasselbe.

Gegen das Ende des Arbeitsprozesses nimmt man das Blei, welches sich abgesetzt hat, durch eine Oeffnung in der Wand der Kufe heraus und gebraucht dasselbe, um eine frische Menge Alkalichlorid zu zerlegen, wobei es sich wieder in Chlorblei verwandelt, welches alsdann abermals auf die beschriebene Weise für den zweiten Arbeitsprozess verwendet wird.

Das in vorstehendem beschriebene neue Bleichverfahren liefert also Aetznatron oder Aetzkali und Chlorblei. Das Aetznatron wird zur Vorbereitung des Textilstoffes für die Bleiche benutzt.

Durch die allmähliche und gleichmässige Zerlegung des Chlorbleies vermittelt des elektrischen Stromes in Gegenwart des Textilstoffes ist man im stande, eine billige Bleichung zu bewirken, ohne die Textilfaser anzugreifen.

Patentanspruch.

Das kombinierte Verfahren zum Bleichen von Textilstoffen, darin bestehend, dass man:

1. in mit Kochsalzlösung gefüllten Holzkufen *A* die als positive und negative Elektroden dienenden und durch poröse, ebenfalls mit Kochsalzlösung gefüllte Zellen *B* getrennten Bleicylinder *D* und *C* aufstellt, und
2. in die auf diese Weise gewonnene, durch Zusatz von Wasser und einer geringen Menge Salzsäure zubereitete Chlorbleilösung die zu bleichenden Textilstoffe über den aus Kohle oder Platin und Blei bestehenden und voneinander isolierten, positiven und negativen Elektroden eines elektrolytischen Zersetzungsgefässes einträgt, so dass vermittelt eines durch die genannten Elektroden geleiteten Stromes die Chlorbleilösung zerlegt und die Textilstoffe durch das freiwerdende Chlor gebleicht werden.

D.R.P. Nr. 32103. Klasse 8.

Eugène Hermite in Rouen (Frankreich).

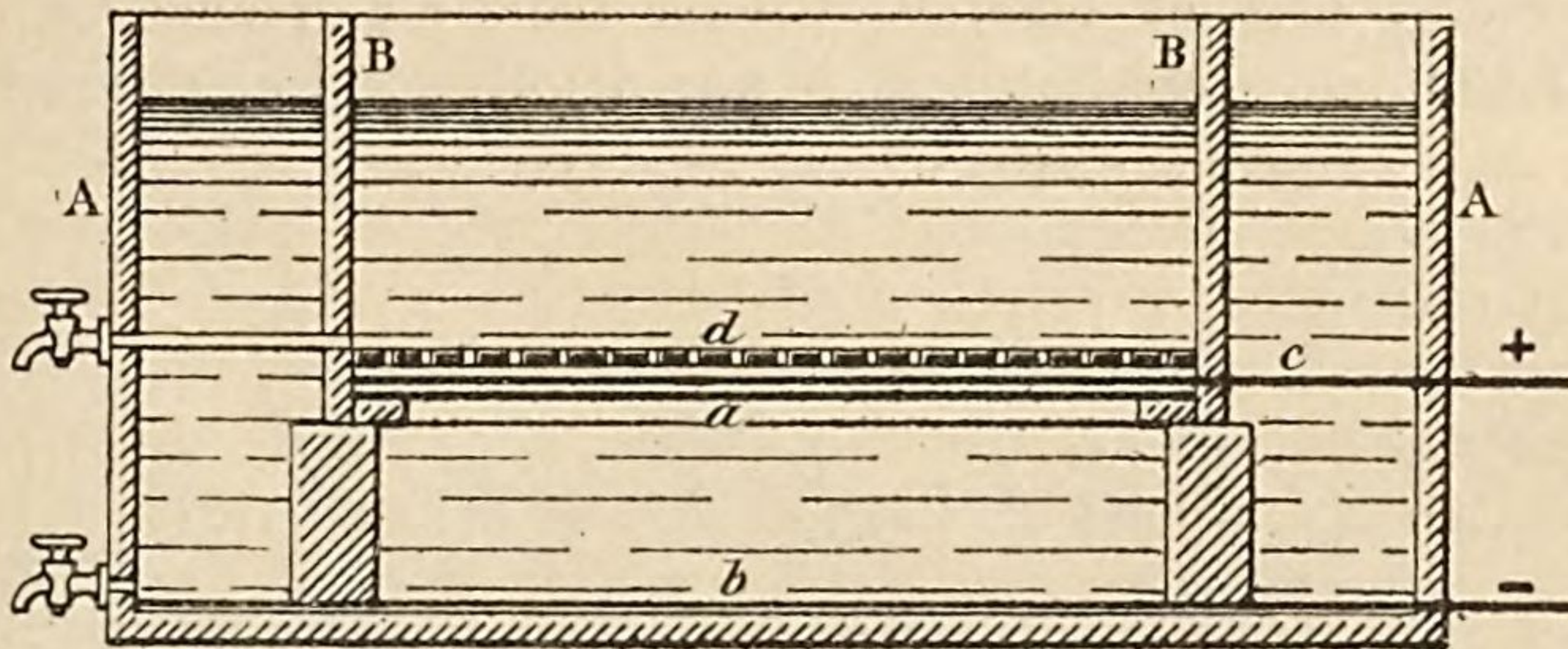
Apparate zu der unter Nr. 30790 patentierten Neuerung in dem Bleichverfahren für Textilstoffe im allgemeinen und insbesondere für Papierzeug aus irgend welchen Stoffen.

Zusatz zum Patent Nr. 30790 vom 4. November 1883. Patentiert vom 17. Mai 1884 ab.

Patentansprüche. Bei der unter Nr. 30790 patentierten Neuerung in dem Bleichverfahren für Textilstoffe im allgemeinen und insbesondere für Papierzeug aus irgendwelchen Stoffen:

1. als Ersatz für die unter Nr. 1 des Anspruchs des Hauptpatentes angeführte Einrichtung ein Apparat, bei welchem in dem die Seesalzlösung enthaltenden Behälter die die positive Elektrode bildenden und unter sich leitend verbundenen Platten zwischen Holzrahmen hängen, deren Seitenflächen aus Pergamentpapier bestehen, und in welche Rahmen die ebenfalls leitend verbundenen negativen Elektrodenplatten eingeschoben sind;
2. behufs Anwendung des unter Nr. 2 des Anspruchs des Hauptpatentes angeführten allgemeinen Bleichprozesses auf das Bleichen

Fig. 51.



- von Papierzeug ein Holländer, bei welchem das Papierzeug durch gelochte Thonplatten isoliert über einer Platte von Kohle oder Platin gelagert ist, welche wiederum durch Thonplatten und Holzrahmen isoliert über einer den Boden des Holländers bedeckenden Bleiplatte angebracht ist, so dass durch die Verbindung der Platten und mit den entsprechenden Polen einer elektrodynamischen Maschine Chlor frei wird;
3. behufs gleichzeitiger Ausführung des aus zwei aufeinander folgenden Operationen kombinierten Verfahrens des Hauptpatentes ein Apparat, bestehend aus einer äusseren, Seesalzlösung enthaltenden Bleichkufe *A*, auf deren Boden die Bleiplatte *b* als negative Elektrode angebracht ist, in Verbindung mit der unten durch Pergamentpapier hermetisch abgeschlossenen, die zu bleichenden Textilstoffe in alkalischem oder gesäuertem Wasser, sowie die positive Kohlenelektrode *C* enthaltende innere Kufe *B* (Fig. 51);
 4. bei dem im Anspruch des Hauptpatentes zur Entwicklung des Chlors aus der Chlormetalllösung angeführten Apparat der Ersatz der positiven Elektroden durch karbonisiertes Gewebe;
 5. die Anwendung von vegetabilischem Pergament als Ersatz für die unter Nr. 1 des Anspruchs des Hauptpatentes angeführten porösen Zellen.

D.R.P. Nr. 35549. Klasse 8.

Eugen Hermite in Paris.

Verfahren zum Bleichen von Textilstoffen und Papierzeug.

Patentiert vom 24. Oktober 1884 ab.

Das Verfahren besteht darin, dass man den zu bleichenden Stoff der Wirkung eines elektrolytischen Bades aussetzt, dessen elektrolytische

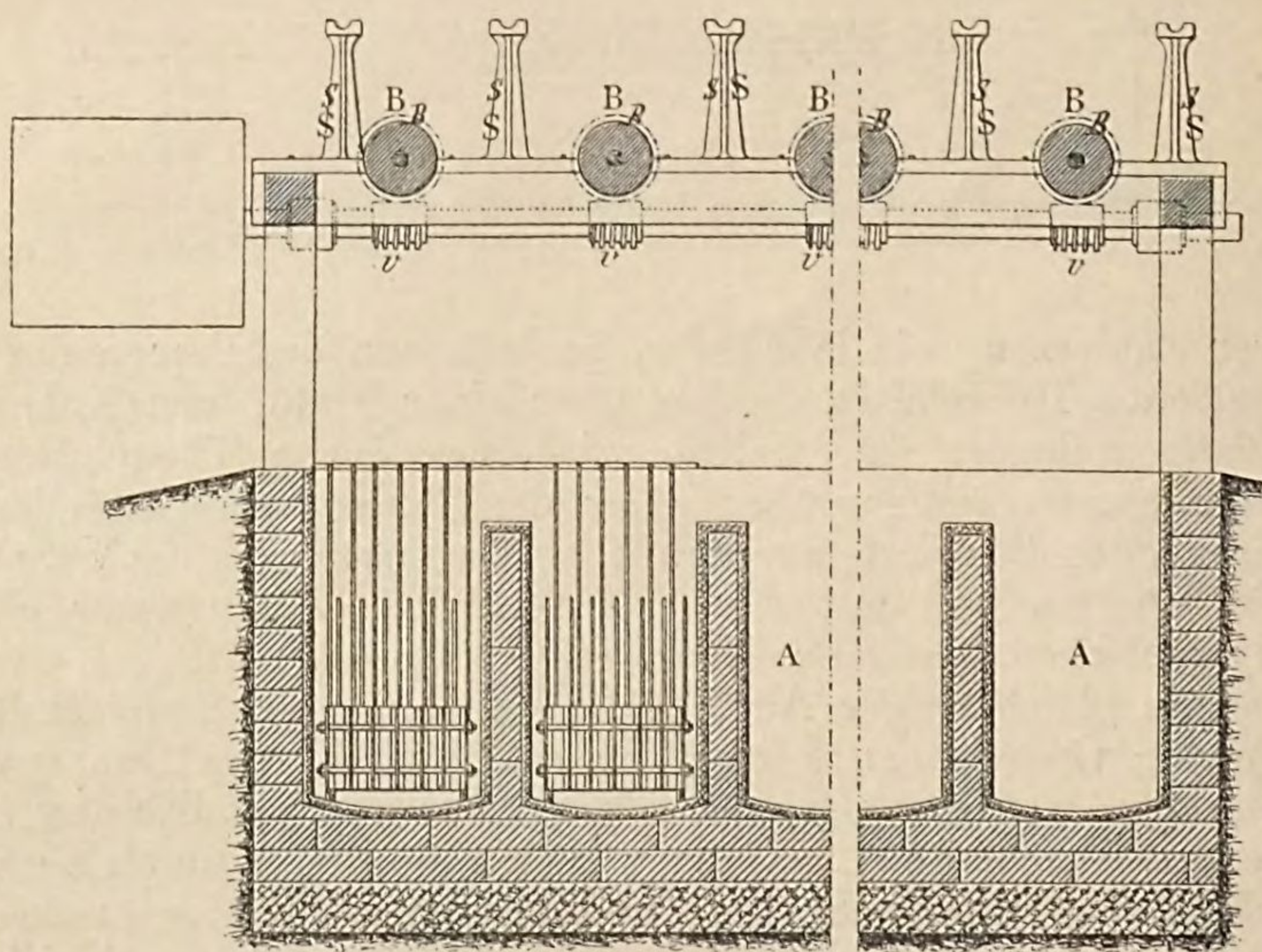
Flüssigkeit Chlormagnesium bildet, welche immer wieder von neuem benutzt werden soll.

Der elektrochemische Vorgang bei dem Verfahren ist noch nicht genau ermittelt, doch glaubt der Erfinder denselben folgendermassen erklären zu können:

Beim Einleiten des Stromes wird das Chlormagnesium zersetzt und es bildet sich Unterchlorsäure und Magnesia. In Gegenwart dieser Base spaltet sich die Säure in chlorige Säure und in Chlorsäure, welche sich mit der Magnesia zu chlorsaurer und chlorigsaurer Magnesia verbinden.

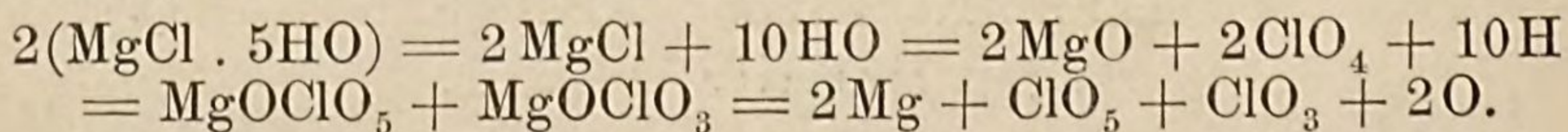
Diese beiden Salze werden aber von dem elektrischen Strom wieder zersetzt und es entsteht wieder freie Chlorsäure und chlorige Säure, während die Magnesia sich am negativen Pol absetzt.

Fig. 52.



Die beiden freien Säuren wirken nunmehr auf den in dem Element enthaltenen organischen Stoff entfärbend ein, indem sie ihren Sauerstoff an denselben abgeben. Das frei werdende Chlor verbindet sich mit dem auftretenden Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure, welche sich mit der Magnesia wieder zu Chlormagnesium verbindet, mit welchem alsdann das Spiel von neuem beginnen kann.

Der beschriebene Vorgang lässt sich nach Angabe des Erfinders durch folgende Formel ausdrücken:



Die zwei Aequivalente Mg gehen zum negativen Pol und bilden mit dem Sauerstoff Magnesia. ClO_5 und ClO_3 geben ihren Sauerstoff an den färbenden Stoff der zu bleichenden Pflanzenfaser ab, das frei werdende Chlor verbindet sich mit dem freien Wasserstoff zu

Chlorwasserstoffsäure, welche sich wieder mit der Magnesia zur Bildung des ursprünglichen Magnesiumchlorids verbindet. Als Konzentrationsgrad für die zu verwendende Chlormagnesiumlösung wird 16° B. empfohlen. Dieselbe befindet sich in den durch Mauerwerk hergestellten Küpen *A*, die durch Ziegelwände voneinander getrennt und mit Zement ausgekleidet sind; über denselben ist ein Holzgestell, welches die Walzen *B* trägt, angebracht. Diese werden durch Getriebe in Bewegung versetzt, welche ihrerseits durch Schrauben ohne Ende *v* getrieben werden. Neben jeder Walze befinden sich Träger *S*, dazu bestimmt, die Walzen aufzunehmen, wenn die zu bleichenden Faserstoffe auf dieselben gebracht oder von ihnen weggenommen werden sollen.

Diese Anordnung des Apparates unterscheidet sich übrigens von der gegenwärtig in der Industrie gebräuchlichen nicht.

In den Küpen befinden sich die aus Zink und Platinplatten zusammengesetzten Elektrodengarnituren; die negative Elektrode besteht aus einer Zinkplatte, an welche ein Kupferstreifen angelötet ist. Dieser ist mit dem Hauptleiter verbunden und von der elektrolytischen Flüssigkeit durch einen Ueberzug aus Firnis oder Kautschuk isoliert.

Die positive Elektrode besteht aus einer Platinplatte, welche von einem Holzrahmen umgeben und an einem Ende mit einem Kupferstreifen verlötet ist, der mit dem Hauptleiter verbunden ist.

In dem Rahmen und rund um den Kupferstreifen befindet sich ein hohler Raum, in welchen man Schwefel eingießt, der die Lötung vollkommen isoliert und sie unangreifbar macht. Der übrige Teil des Kupferstreifens *d* wird durch einen Kautschuküberzug isoliert.

Das in der Industrie angewendete „Bleichen im Rahmen“ kann das „Bleichen auf den Walzen“ ersetzen; die Anordnung des Apparates unterscheidet sich nur durch die Höhe der Küpen; jedoch müssen von den letzteren immer ebenso viele vorhanden sein, als Rahmen oder Walzen verwendet werden.

Patentanspruch.

Verfahren zum Bleichen von Textilstoffen und Papierzeug, darin bestehend, dass man einen elektrischen Strom von irgend einer Elektrizitätsquelle aus durch ein elektrolytisches Bad leitet, dessen elektrolytische Flüssigkeit aus einer Lösung von Chlormagnesium besteht, dann nach der elektrolytischen Bildung von Chlorsäure und chloriger Säure die Bleichung entweder in dem elektrolytischen Behälter selbst oder in einem besonderen Behälter vornimmt und dieselbe Flüssigkeit nach erfolgter Bleichung immer wieder von neuem elektrolysiert.

D.R.P. Nr. 39390. Klasse 8.

Eugène Hermite in Mareq en Baraul (Dep. Nord, Frankreich)

Verfahren zum Bleichen vegetabilischer und animalischer Stoffe mittels Ozon und Wasserstoff in statu nascendi.

Patentiert vom 27. März 1886 ab.

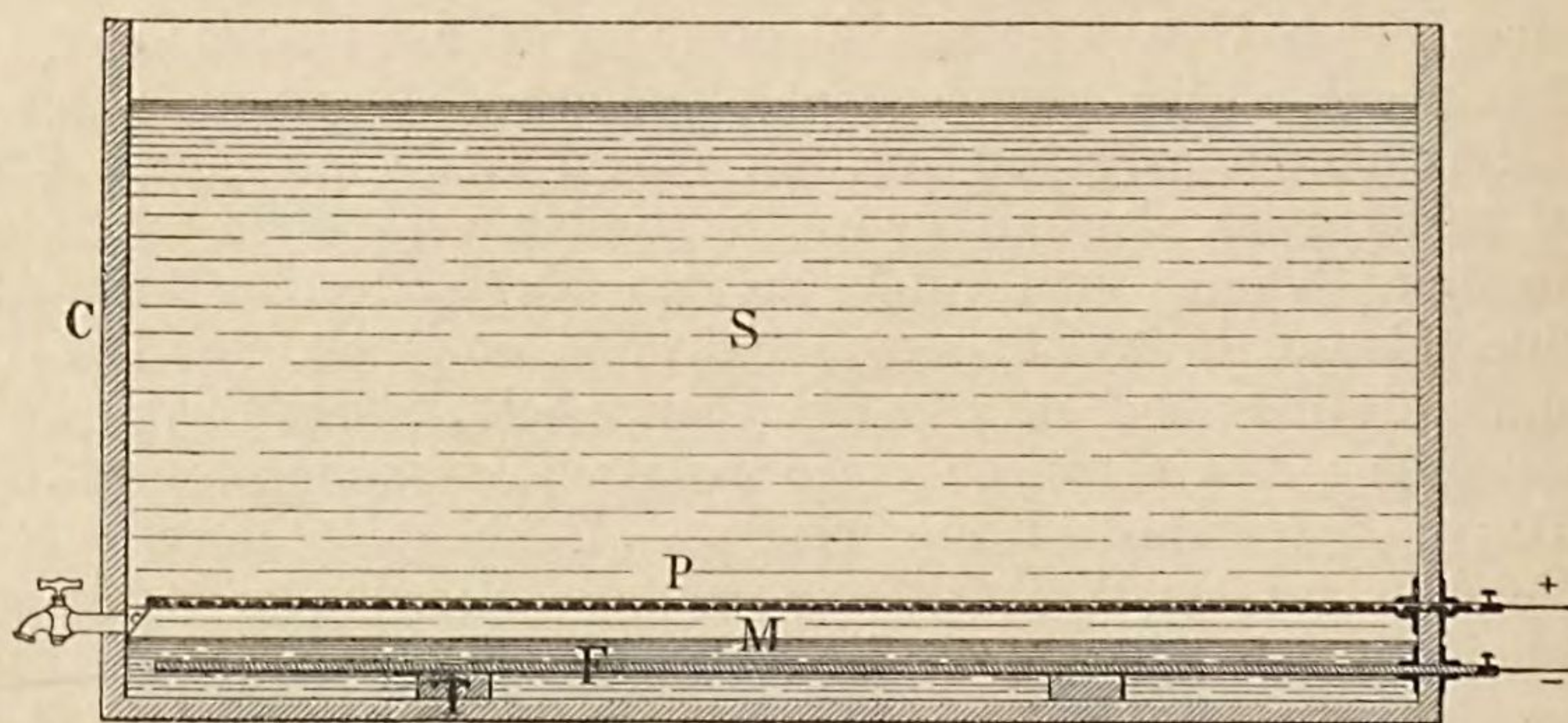
Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein neues Verfahren zum Bleichen von vegetabilischen und animalischen Stoffen,

welches wesentlich darin besteht, dass man in eine Lösung von schwefelsaurem Natron oder Kali oder Aetznatron oder Aetzkali oder Aetzbaryt (rein oder in beliebigen Proportionen untereinander gemengt) die zu bleichenden Gespinnste, Leinwand und sonstigen Gewebe einbringt und sodann die Lösung elektrolysiert, wobei als positive Elektrode Platin oder Kohle und als negative Elektrode Quecksilber oder ein Amalgam desselben mit Kupfer, Zink, Zinn oder Eisen verwendet wird.

Bei diesem Vorgange unterbricht man öfters den Strom. Hierbei bildet sich am negativen Pole ein Amalgam des in Freiheit gesetzten Metalles, am positiven Pol Ozon und ozonisierter Sauerstoff, und beim Unterbrechen des Stromes wird überdies das Wasser durch das Amalgam mit einem Ueberschuss von Wasserstoff *in statu nascendi* zerlegt.

Die sich hierbei entwickelnden Gase: Ozon und Wasserstoff *in statu nascendi* werden zum Bleichen der betreffenden, in dem Bleich-

Fig. 53.



bade befindlichen Gegenstände, welche nach durchgeführtem Bleichverfahren auf den Bleichplan gebracht werden müssen, verwendet.

Um letzteres zu vermeiden, wird das Verfahren auch in der Art durchgeführt, dass die zu bleichenden Gegenstände in einen gasdicht geschlossenen Behälter gebracht werden, der entweder unmittelbar oberhalb des Bleichbades angeordnet ist, so dass die Gase frei in denselben entweichen und direkt auf die betreffenden Gegenstände einwirken können, oder welcher mit der Bleichküpe durch ein Zuleitungsröhr für die entwickelten Gase verbunden ist.

Bei diesem Verfahren kann man unter gewöhnlichem Luftdruck oder unter höherem Druck arbeiten.

Für die Durchführung dieses Bleichverfahrens eignen sich die in der Fig. 53 der beiliegenden Zeichnung dargestellten Apparate.

Wie aus der Figur ersichtlich, besteht die eine Modifikation des Apparates aus einer Küpe C, welche eine bestimmte Menge Quecksilber M enthält, die mit dem negativen Pole eines Elektrizitätserzeugers verbunden ist.

Diese Verbindung wird durch eine Eisenplatte F hergestellt, die auf Querhölzern T aufliegt und durch ein Kabel mit dem negativen Pole der Elektrizitätsquelle verbunden ist.

In einem kleinen Abstände oberhalb der Quecksilberschicht ist die positive Elektrode angeordnet, bestehend aus einer oder mehreren Platin- oder Kohlenplatten, welche von Consolen *c* getragen werden. Diese Platten *P* können durchlocht sein, um das Entweichen der Gase zu erleichtern.

Die Küpe wird dann mit der Lösung *S* der früher angegebenen Salze gefüllt.

Die Anwendung des schwefelsauren Natrons empfiehlt sich wegen seiner Billigkeit am meisten.

Die zu bleichenden Stoffe werden in die Flüssigkeit eingetaucht, worin sie der Einwirkung des Ozons, des ozonisierten Sauerstoffes oder Wasserstoffes *in statu nascendi* ausgesetzt werden.

Patentanspruch.

Das Bleichen vegetabilischer und animalischer Stoffe mit Ozon und Wasserstoff, welche erhalten werden durch die elektrolytische Zerlegung einer Lösung von schwefelsaurem Natron oder Kali oder Aetznatron oder Aetzkali oder Aetzbaryt, wobei als positive Elektrode Platin oder Kohle und als negative Elektrode Quecksilber oder ein Amalgam von Quecksilber mit Kupfer, Zink oder Zinn verwendet wird. Das Bleichen kann auf nassem oder trockenem Wege ausgeführt werden, je nachdem man die zu bleichenden Stoffe (Gespinnste oder Gewebe) entweder direkt in eine der oben erwähnten Lösungen einbringt und dem sich entwickelnden Ozon und Wasserstoff *in statu nascendi* aussetzt, wobei der Strom öfters unterbrochen wird, oder in einem gasdicht geschlossenen Behälter mit dem aus der elektrolytischen Zerlegung der oben angeführten Lösungen resultierenden Gasgemenge von Ozon und Wasserstoff unter gewöhnlichem oder auch höherem Druck behandelt.

D.R.P. Nr. 42 217. Klasse 8.

Eugène Hermite, Edward James Paterson und Charles Friend Cooper in London.

Einrichtung zur ununterbrochenen Cirkulation der Lösung und Reinigung der Elektrodenplatten bei dem Hermite'schen Bleichverfahren.

Patentiert vom 15. März 1887 ab.

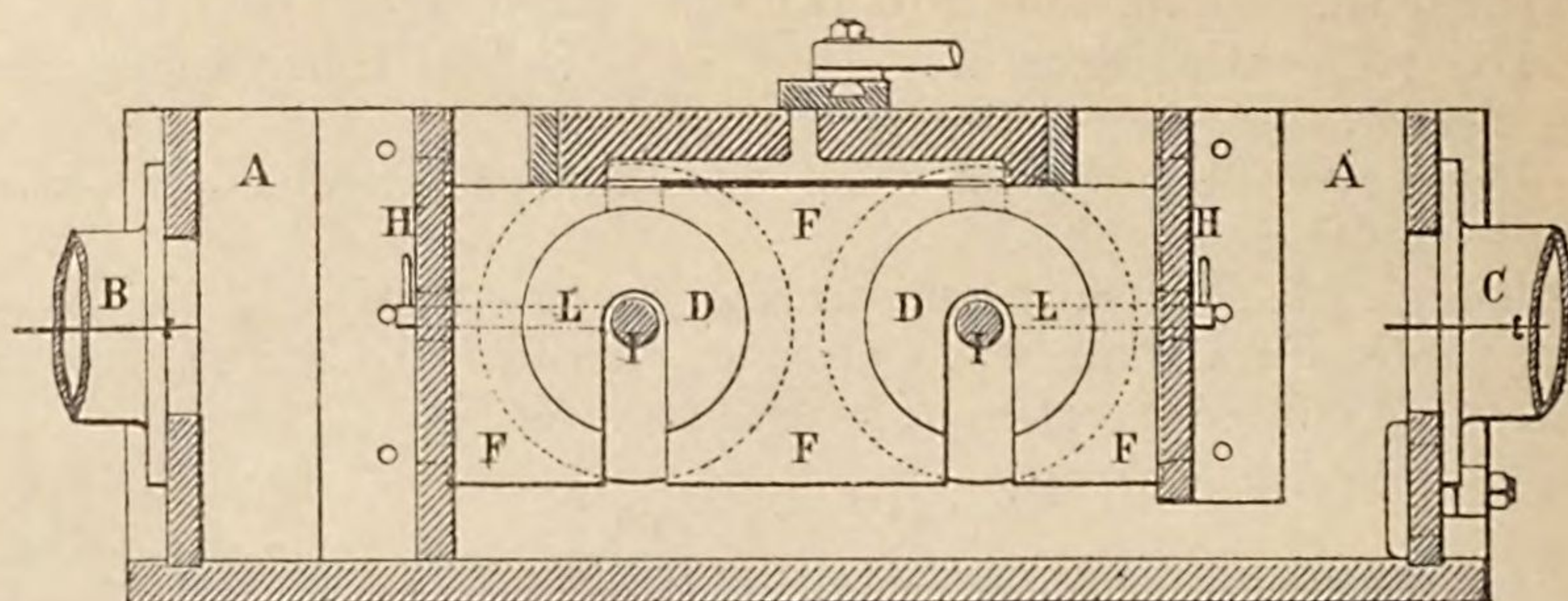
Patentansprüche.

Bei dem Hermite'schen Bleichverfahren auf elektrolytischem Wege, welches darin besteht, dass man die zu bleichenden Textilstoffe über die durch poröse, mit Seesalzlösung gefüllte Zellen voneinander isolierten positiven und negativen Elektroden in die als leitende Flüssigkeit dienende Chlormetalllösung lagert und den elektrischen Strom durch diese Elektroden leitet, die folgende Einrichtung zur ununterbrochenen Zirkulation der Lösung und zur ununterbrochenen Reinigung der Elektrodenplatten:

1. die in Rahmen befestigten, nebeneinander angeordneten positiven Elektrodenscheiben *D* in Verbindung mit den zwischen denselben

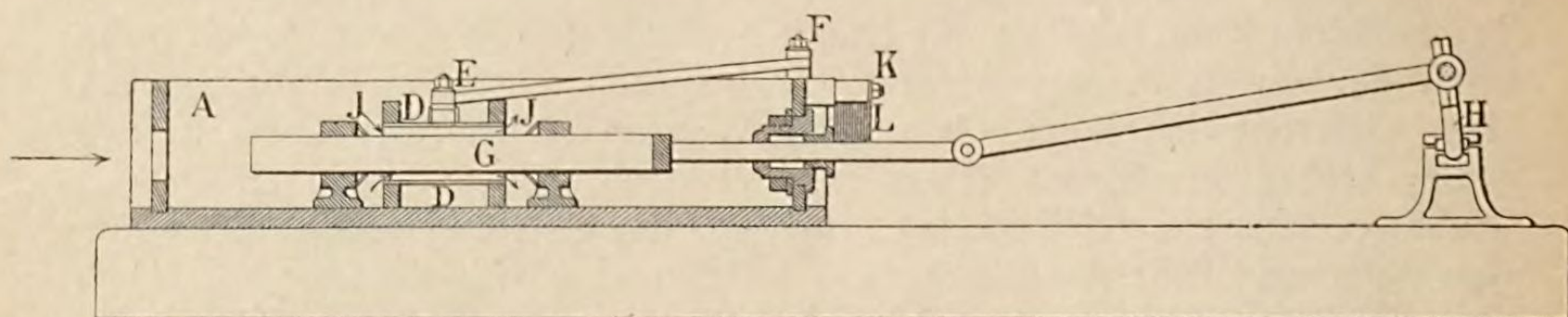
sich langsam drehenden negativen Elektrodenscheiben *E* mit an letztere angepressten Schabern (Fig. 54);

Fig. 54.



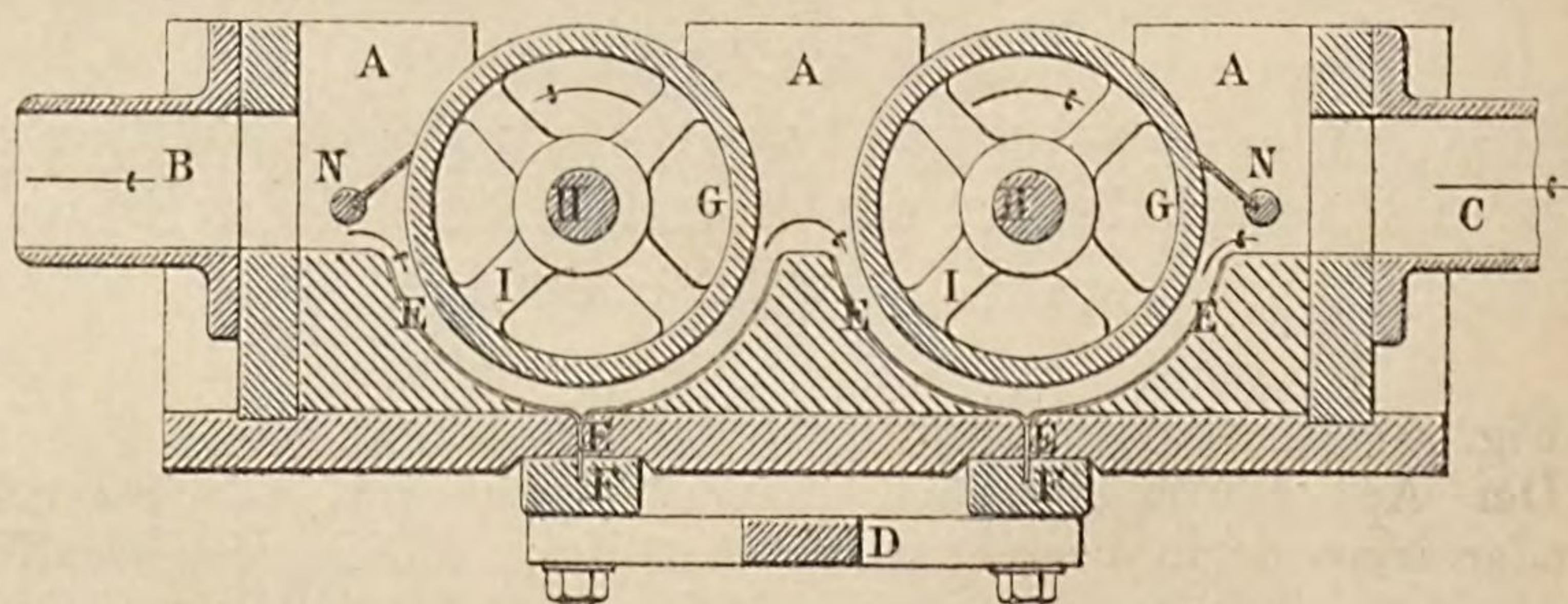
2. die aus Rohren *D* bestehenden positiven Elektroden, in welchen sich die negativen Elektrodenstangen *H* hin und her bewegen und

Fig. 55.



hierbei mittels konischer, gespaltener Schaber *J* gereinigt werden (Fig. 55);

Fig. 56.



3. die den Boden oder Deckel des Troges bildenden positiven Elektroden *E* in Verbindung mit den aus Cylindern *G* bestehenden negativen Elektroden, welche sich über oder unter den positiven Elektroden *E* langsam nach entgegengesetzten Richtungen drehen, und gegen deren Oberfläche die Schaber *N* angepresst werden (Fig. 56).

D.R.P. Nr. 42455. Klasse 8.

Eugène Hermite, Edward James Paterson und Charles Friend Cooper in London (Pownall Road, Dalston).

Apparat zur Herstellung von Lösungen zum Bleichen durch Elektrolyse.

Patentiert vom 9. März 1887 ab.

Die Erfindung bezieht sich auf einen verbesserten Apparat, welcher bestimmt ist, durch die Elektrolyse Lösungen zu präparieren, welche zum Bleichen von Papierzeug und anderen ähnlichen Stoffen dienen.

Der Apparat ist derart eingerichtet, dass die Lösung bei ihrer Zirkulation der elektrischen Wirkung vollkommen und in wirksamer Weise unterzogen wird; derselbe ist auch mit Organen versehen, um seine Teile von Ablagerungen frei zu halten.

Fig. 57.

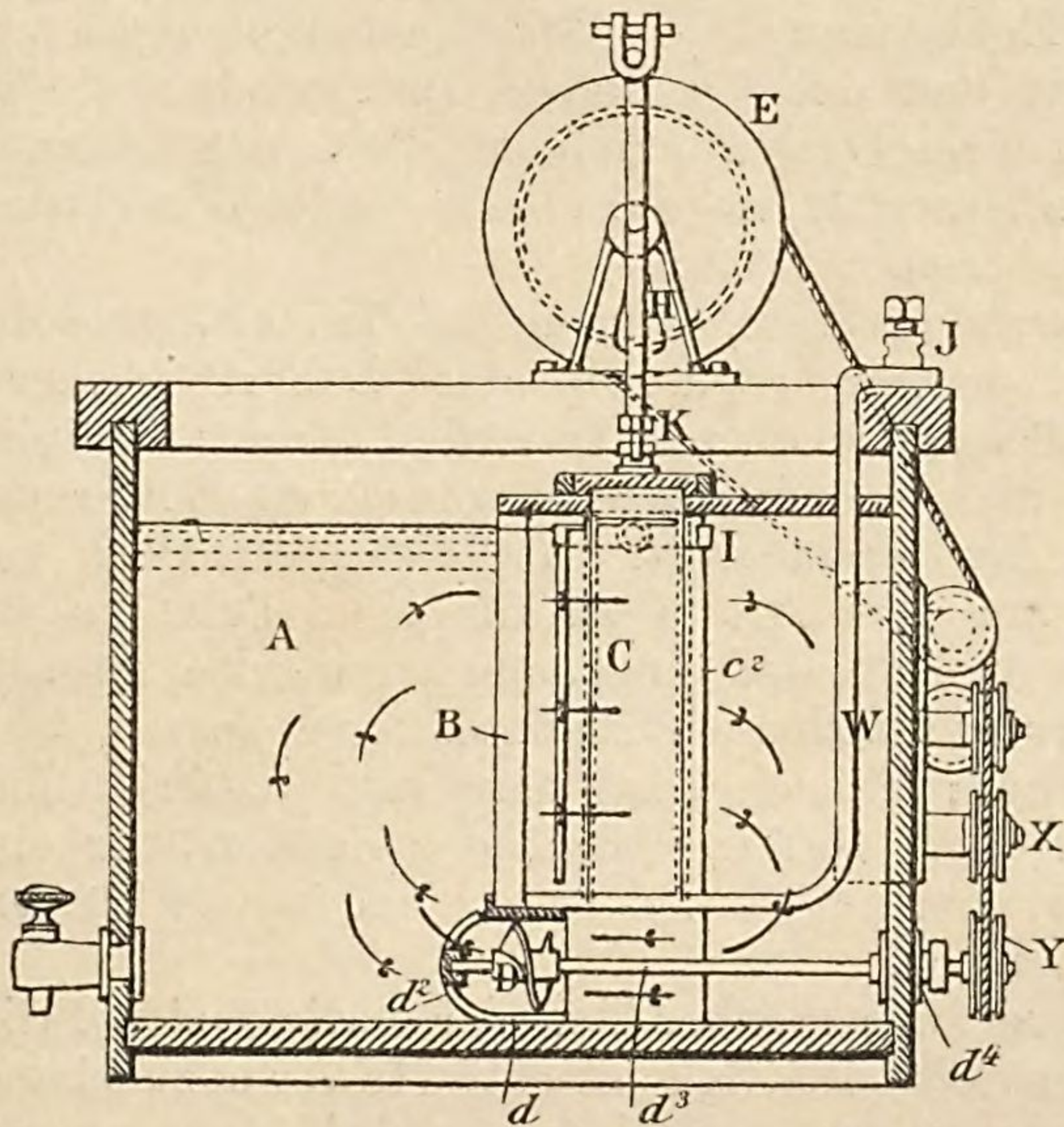


Fig. 57 ist ein Längenschnitt des Apparates,

Der Apparat besteht aus einem Behälter *A* aus Thon, Stein, Glas oder irgend einem entsprechenden Stoffe; er ist durch eine Wand, welche mit zwei Oeffnungen versehen ist, in zwei Abteilungen geteilt.

Die obere dieser Oeffnungen bringt die Abteilung, in welcher die Elektroden sich befinden, in freie Verbindung mit der nebenan befindlichen Abteilung. Die im unteren Teile befindliche Oeffnung enthält ein Rohr mit einem Sieb *d*; in diesem Rohr befindet sich eine Schraube oder Schnecke *D*, welche auf der Welle *d³* befestigt ist, welche von den Lagern oder Stopfbüchsen *d²* und *d⁴* getragen wird.

Ausserhalb des Behälters *A* trägt die Welle *d³* eine Rolle *Y*,

um welche eine Schnur geht, die gleichzeitig auch über die Transmissionsrollen X und um die Rolle E läuft, welche auf der gekröpften Hauptwelle befestigt ist; diese wird von den Lagern getragen und ist mit der festen und der losen Rolle versehen.

Die Elemente C sind von Wänden c^2 umgeben, welche den Zweck haben, die zu elektrolysierende Lösung um und durch die zwischen den positiven und negativen Elektroden sich befindenden Räume zu leiten.

Obwohl die Herstellung der Elektroden auf jede entsprechende Art bewirkt werden kann, so geben die Erfinder dennoch der folgenden den Vorzug:

Die oberen Enden der negativen Elektroden oder Zinkelemente sind in Nuten versenkt, welche in einer Platte hergestellt sind.

Die positiven Elektroden oder Platinelemente befinden sich in einem Block, dessen zentrale Erhebung den Pol bildet, woselbst mittels der Schraube der Leiter befestigt ist, der von einem der Pole des Elektrizitätserzeugers kommt.

Der von dem anderen Pole kommende Leiter ist mittels einer Schraube und durch ein Loch befestigt. Letzterer steht in Verbindung mit der Zinkstange W , welche in entgegengesetzter Weise gekröpft und mit den unteren Enden der Zinkelemente verbunden ist.

Zwischen dem Deckel und dem Block der Platinelemente liegt ein isolierendes Material, um die oberen Enden der Platinelemente voneinander zu isolieren.

Eine passende Weise, um diese Platinelemente in dem Block zu vereinigen, besteht darin, in den Deckel Löcher zu machen, durch diese Löcher die oberen Teile der dünnen Platinblätter dringen zu lassen und dieselben in einer gewünschten Entfernung auf irgend eine passende Art festzuhalten. Ist dies geschehen, so bringt man Sand darauf, um eine Art Kern für jene Teile zu bilden, welche später von der Isoliermasse eingenommen werden müssen. Der Block wird dann über die Enden der Platinblätter gegossen, welche über den Sand hervorragen; danach wird der Sand entfernt und die Isoliermasse in die Räume gefüllt, welche der Sand früher einnahm.

Die Platinelemente werden ausserdem in mit Löchern versehenen Stangen festgehalten.

Ein anderer wesentlicher Teil der vorliegenden Erfindung besteht darin, auf jeder Seite der Zinkelemente Messer anzubringen, um erstere fortwährend automatisch abzuschaben und Ablagerungen jeder Art auf denselben zu vermeiden.

Auf einem Rahmen sind die Messer paarweise und um ihre Zapfen drehbar aufgehängt und so angeordnet, dass sie jedes Zinkelement umfassen. Die Enden eines jeden Messerpaares sind derart von einem Kautschukringe umgeben, dass deren Schneide gegen die abzuschneidenden Flächen gedrückt wird.

Der Rahmen ist durch Leitstangen an der gekröpften Welle befestigt, welche ihm durch ihre Rotation eine abwechselnde Bewegung von oben nach unten und umgekehrt mitteilt.

Die Bewegung des Rahmens wird durch die Messer geleitet, welche durch die in den Wänden c^2 der Elektrodengruppe C angebrachten Löcher gehen.

Wirkungsweise.

In den Behälter *A* schüttet man eine Lösung von Chlormagnesium oder Chlorcalcium oder irgend eine andere zu elektrolysierende Lösung. Der Apparat wird dann in Gang gesetzt, indem man den Treibriemen um die feste Rolle der Welle legt.

Unter der Wirkung der Schnecke oder Schraube *D* und der freien Oeffnung zirkuliert die Lösung von einer Abteilung zur andern und kommt mit den Elementen der Elektrodengruppe *C* in Berührung, durch welche dieselbe elektrolysiert wird.

Die durch die Schraube *D* in fortwährender Weise erzeugte Zirkulation der Lösung hat den Zweck, eine örtliche Aufspeicherung der Gase zu vermeiden und die Auflösung der sich bildenden Ablagerungen zu bewirken.

Durch ihre beständige Hin- und Herbewegung nehmen die Messer die auf dem Zink sich bildenden Ablagerungen weg, welche den Widerstand gegen das Durchfließen der Elektrizität vermehren und die Kraft des Apparates vermindern würden.

Der auf diese Weise hergestellte und wie angegeben wirkende Apparat kann mit einer Bleichbatterie in Verbindung gesetzt werden.

Der Elektrolysierapparat steht mittels eines Rohres mit der Batterie in Verbindung, welches die elektrolysierte Lösung, die von der auf der linken Seite liegenden Abteilung herkommt, in dieselbe entleert.

Sobald diese Lösung ihre Wirkung auf den Papierbrei ausgeübt, d. h. denselben gebleicht hat, führt eine Trommel dieselbe durch ein zentrales Rohr behufs Regenerierung in die auf der rechten Seite sich befindende Abteilung des Elektrolysierapparates.

Patentansprüche.

1. Ein Apparat zur Herstellung von Lösungen zum Bleichen durch Elektrolyse, bestehend aus einem Behälter *A*, der durch eine Wand *B* in zwei Abteilungen geteilt ist, von denen die eine mit einer Gruppe von Elektroden *C* und einer freien Oeffnung versehen ist, während die andere eine archimedische Schraube *D* in dem Rohre *d* enthält, welche letztere von der Hauptwelle *G* aus in Rotation gesetzt wird, um eine kontinuierliche Zirkulation der Lösung von einer Abteilung zu der andern und zwischen den Elementen zu bewirken.
2. An dem in Anspruch 1. angegebenen Apparate die Montierung der positiven Elektroden oder Platin-Elemente in einem Blocke und ihre Isolierung mittels des isolierenden Materials.
3. An dem in Anspruch 1. angegebenen Apparate Schabmesser, welche in dem Gestelle montiert und mittels Ringen aus Kautschuk oder ähnlichem Material paarweise verbunden sind und von der gekröpften Hauptwelle aus auf und ab bewegt werden.
4. Der in Anspruch 1. angegebene Apparat in Kombination mit einer Bleichbatterie oder anderen Behältern, in welchen die Lösung benutzt wird, deren Verbindung durch Rohre hergestellt ist, um eine Zirkulation der Lösung zwischen beiden Apparaten herzustellen (Holländer).

D.R.P. Nr. 49851. Klasse 8.

Eugène Hermite, Edward James Paterson und Charles Friend Cooper in London.

Neuerung im Verfahren des Bleichens von Textilstoffen und Papierzeug.

Patentiert vom 19. Juni 1889 ab.

Bei Ausführung des Bleichverfahrens nach Patent No. 35549 stellten sich die Kosten für das Chlormagnesium ziemlich hoch. Um diesem Uebelstande abzuhelpen, also den gleichen Zweck mit billigeren Mitteln zu erreichen, haben die Erfinder Versuche angestellt und zwei neue Mittel gefunden.

I. Zunächst liefert die Elektrolyse eines in Wasser aufgelösten Gemenges von Chlormagnesium und Chlornatrium (Meersalz oder Steinsalz) sehr gute Resultate. Bei der Elektrolysierung zersetzt sich ein Teil des Chlornatriums gleichzeitig mit dem Chlormagnesium und das freiwerdende Natron fällt gelatinöse Magnesia, wobei das Chlormagnesium des Bades zersetzt wird. Diese Magnesia verbindet sich leichter mit der Sauerstoffverbindung des Chlors, welche am positiven Pol durch die Zersetzung des Chlormagnesiums entsteht, und man erhält auf diese Weise ein immer sehr alkalisches Bad, wodurch der Ertrag vermehrt und die Entfärbungskraft des Bades viel gleichmässiger gehalten wird. Die Mengenverhältnisse des in dem oben erwähnten Gemenge zu verwendenden Chlormagnesiums und Chlornatriums richten sich nach der Stärke des elektrischen Stromes, dem Feuchtigkeitsgrade der verwendeten Salze, der Dichte der Flüssigkeit, sowie der verfügbaren Betriebskraft. Die Erfinder haben gefunden, dass ein Gemenge von 1 Gewichtsteil gewöhnlichen Chlormagnesiums und 4 Gewichtsteilen Steinsalz, in so viel Wasser aufgelöst, dass die Lösung die Dichte 1,030 zeigt, sehr befriedigende Resultate giebt.

II. Ferner haben die Erfinder gefunden, dass das unter dem Namen Carnallit bekannte und in Stassfurt in grosser Menge vorkommende natürliche Salz (Doppelchlorid von Magnesium und Kalium, entsprechend der Formel: $\text{K Cl} + \text{Mg Cl}_2 + 6 \text{H}_2 \text{O}$) eine sehr geeignete Lösung für das im Patente Nr. 35549 beschriebene Bleichverfahren liefert. Die Erfinder verwenden vorzugsweise den grauen Carnallit, weil derselbe in der Natur am reinsten vorkommt. Die aus den Gruben kommenden Carnallitblöcke sind oft mit weisslichen Adern durchzogen, welche aus schwefelsaurem Magnesium und Chlornatrium bestehen. Bei Verwendung von solchem Carnallit muss man zunächst die oben erwähnten Verunreinigungen entfernen. Die wässrige Carnallitlösung, welche sich für die Durchführung des Bleichverfahrens von Textilstoffen und Papierzeug mit Hilfe der Elektrolyse am besten eignet, enthält ca. 5 bis 6 Proz. Carnallit.

Das Doppelchlorid von Magnesium und Kalium findet sich vielfach an Stellen, wo Steinsalz gewonnen wird, ebenso erhält man dasselbe aus den Mutterlaugen, welche in den sogenannten Salzteichen zurückbleiben. Sowohl bei der Anwendung der Lösung eines Gemenges

von Chlormagnesium und Chlornatrium, als auch jener von Carnallit zur Durchführung des Bleichverfahrens ist es angezeigt, der Bleichflüssigkeit während der Elektrolyse eine kleine Menge Magnesia zuzusetzen. Letztere wird durch Behandlung einer Lösung von Chlormagnesium oder von Carnallit mit Kalk und Waschen des Niederschlages behufs Entfernung des ihm anhaftenden Chlorcalciums hergestellt.

Patentanspruch.

Zur Durchführung des durch Patent Nr. 35549 geschützten Verfahrens zum Bleichen von Textilstoffen und Papierzeug: ein Bleichbad, bestehend aus einer wässerigen Lösung von der Dichte 1,030 von 1 Gewichtsteil Chlormagnesium und 4 Gewichtsteilen Chlornatrium oder einer 5—6prozentigen wässerigen Lösung des natürlichen oder künstlich hergestellten Doppelchlorids von Magnesium und Kalium (Carnallit) und Elektrolysieren dieser Bäder unter Zusatz einer kleinen Menge Magnesia während des Elektrolysierens.

D.R.P. Nr. 51534. Klasse 8.

E. Andreoli in London.

Neuerungen bei der elektrolytischen Darstellung von unterchlorigsaurem Natron.

Patentiert vom 12. September 1889 ab.

Die Darstellung von unterchlorigsaurem Natrium auf elektrolytischem Wege aus Chlornatrium ist seit beinahe 50 Jahren bekannt; indessen ist die Ausbeute nach den bisherigen Arbeitsweisen weit hinter der theoretischen Menge zurückgeblieben. Der Erfinder ermöglicht nun eine bedeutend erhöhte Ausbeute dadurch, dass er das Verhältniss zwischen Anoden und Kathoden ändert und die kräftig reduzierende Wirkung des naszierenden Wasserstoffs auf ein Minimum herabdrückt.

Bisher sind die Anoden immer mit gleich grossen Oberflächen in das elektrolytische Bad eingetaucht wie die Kathoden und in beträchtlicher Anzahl so zu einander angeordnet worden, dass jede einzelne Anode sich zwischen zwei Kathoden eingeordnet befand.

Der vorliegenden Erfindung gemäss giebt man den Kathoden eine beträchtlich geringere Oberfläche als den Anoden und ordnet letztere sämtlich zwischen nur zwei solchen Kathoden ein, z. B. benutzt man nur zwei kleine Kathoden von geringer Oberfläche und dazwischen 20 Anoden, deren jede eine grosse Oberfläche darbietet.

Die Kathoden stellt man aus Eisengaze oder Eisendrahtnetzwerk oder dünnen Eisenplatten, welche vielfach durchlocht sind, her und giebt ihnen nur etwa $\frac{2}{3}$ der Ausdehnung einer Anode. Durch diese Einrichtung erzielt man nicht nur eine grosse Ersparnis an negativen Platten, sondern vermeidet auch zugleich die enorme Wasserstoffentwicklung, welche bei dem üblichen Verhältnis zwischen Kathoden und Anoden auftritt.

Als Kathoden kann man auch dünne, gelochte Platten aus Guss-eisen, Zinn, Antimon, Ferronickel, Zinn-Blei-Legierungen u. dergl. benutzen, welche wenig Verwandtschaft zum Wasserstoff besitzen und

nicht so rasch zerstört werden als Zink und andere Metalle, welche auch ohne den Einfluss des elektrischen Stromes schliesslich vom Salzwasser bzw. der Chloridlösung zerstört werden.

Ferner ordnet man noch jede solche Kathode zwischen zwei aus paraffiniertem Holz, emailliertem Eisen oder gebranntem Thon hergestellten durchlässigen Gefässen an, welche mit Mangansuperoxyd oder anderen Oxydationsmitteln gefüllt sind, um den sich entwickelnden Wasserstoff durch Oxydation unschädlich zu machen. Erfinder nennt diese Gefässe „Wasserstofffilter“.

Der Strom wird so lange durch den Apparat geleitet, bis die Prüfung ergiebt, dass die Flüssigkeit pro Liter die gewünschten Gramme nutzbaren Chlors in Gestalt von unterchlorigsaurem Natrium enthält. Die Flüssigkeit wird dann abgezogen und bildet so das fertige Bleichmittel. Nach Erschöpfung ihrer Bleichkraft kann man sie in den Apparat zurücklaufen lassen und durch eine neue Behandlung mittels des elektrischen Stromes wieder auf die ursprüngliche Höhe ihrer Bleichkraft zurückbringen.

Infolge der beschriebenen Einrichtung verhindert man zum grössten Teil die Zersetzung des an den Anoden gebildeten unterchlorigsauren Natriums durch den nascierenden Wasserstoff in der Nähe der Kathoden, worin die Ursache der bisherigen geringen Ausbeute lag.

Patentansprüche.

1. Zur Darstellung von unterchlorigsaurem Natrium aus alkalisch gemachter Chlornatriumlösung auf elektrolytischem Wege ein Apparat, bei welchem eine grössere Anzahl von Anoden zwischen zwei Kathoden eingeordnet ist, und die der Flüssigkeit ausgesetzte Anodenfläche mehrmals grösser ist als die in der Flüssigkeit eingetauchte Kathodenoberfläche.
2. In Verbindung mit der Einrichtung gemäss Anspruch 1. die Anordnung der Kathoden zwischen in die Flüssigkeit eingetauchten durchlässigen Behältern, welche behufs Oxydierung des Wasserstoffs mit Mangansuperoxyd oder einem geeigneten anderen unlöslichen Oxydationsmittel gefüllt sind.

Oesterreichisches Patent.

E. Hermite, E. J. Paterson und Ch. F. Cooper. Apparat und Anordnung der Elektroden, um Chlormagnesium durch die Elektrolyse zum Bleichen zu verwenden. 21. Sept. 1889.

Englisches Patent.

Nr. 1376. D. G. Fitz-Gerald und R. C. Molloy. Verbesserte Elektrolyse. 6. Mai 1872.

Amerikanische Patente.

Nr. 378681 vom 28. Febr. 1888 und

Nr. 379465 vom 13. März 1888. E. Hermite und C. F. Cooper. Apparat zum elektrischen Bleichen.

Französische Patente.

Nr. 205 272. Stepanow. Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung einer Bleichflüssigkeit für Gewebe, Papierpülpe etc. 25. April 1890.

Russische Patente.

E. Andreoli. Erzeugung einer chlorhaltigen Flüssigkeit mittels Elektrolyse zum Bleichen von Papiermasse, Hanf, Flachs und anderen Faserstoffen. 22. April 1889.

Elektrische Gerbverfahren.

D.R.P. Nr. 2052. Klasse 28.

Lucien Gaulard in Paris.

Verfahren, Häute zu gerben unter Mitwirkung der elektrisch in Freiheit gesetzten Bestandteile des Wassers.

Patentiert vnm 15. Dezember 1877 ab.

Meine Beobachtungen der Gerbung der Häute haben ergeben, dass die Reaktion auf der Zerlegung des Wassers der Brühe beruht, indem das Tannin sich des Sauerstoffes bemächtigt, während der Wasserstoff an die stickstoffhaltige Substanz tritt, sie zerlegt und damit Ammoniaksalze bildet. Daraus habe ich gefolgert, dass, um eine schnelle Gerbung zu bewirken, es genügen würde, das Tannin zu oxydieren und die stickstoffhaltige Substanz zu zerlegen, sei es durch Zerlegung des Wassers der Brühe durch einen elektrischen Strom, so dass der freiwerdende Sauerstoff und Wasserstoff rasch die oben angegebene Reaktion der Gerbung hervorbringt, sei es durch Einführung von Sauerstoff und Wasserstoff in die Brühe, und überhaupt durch Anwendung irgend eines bekannten Mittels, welches diese beiden Gase erzeugt, sei es endlich durch Oxydierung des Tannins durch einen Strom von Sauerstoff und durch Verwandlung der zu zerstörenden stickstoffhaltigen Stoffe in unlösliche Stickstoffverbindungen, indem man durch irgend ein Mittel eine Gärung hervorbringt.

Zur industriellen Anwendung dieser Theorie bringe ich die Häute in einen Bottich mit Doppelboden nach dem gewöhnlichen Gerbverfahren, d. h. durch Einbringen von wechselnden Schichten Häute und Rinde; sodann bringe ich in dem Doppelboden zwei Retorten-Kohlenstücke parallel zueinander an, die durch kupferne Klemmen befestigt sind. Dann braucht man nur die beiden Stücke Kohle mit den Polen irgend eines elektrischen Stromes in Verbindung zu bringen, um die Zersetzung des Wassers der Brühe in seine beiden Elemente, Sauerstoff und Wasserstoff, und weiterhin die rasche Assimilation des Tannins und der Häute zu bewirken, d. h. Leder zu erzeugen.

Patentanspruch.

Das beschriebene Verfahren, Häute zu gerben unter Mitwirkung der elektrisch in Freiheit gesetzten Bestandteile des Wassers.

D.R.P. Nr. 27273. Klasse 28.

Lucien Gaulard in London.

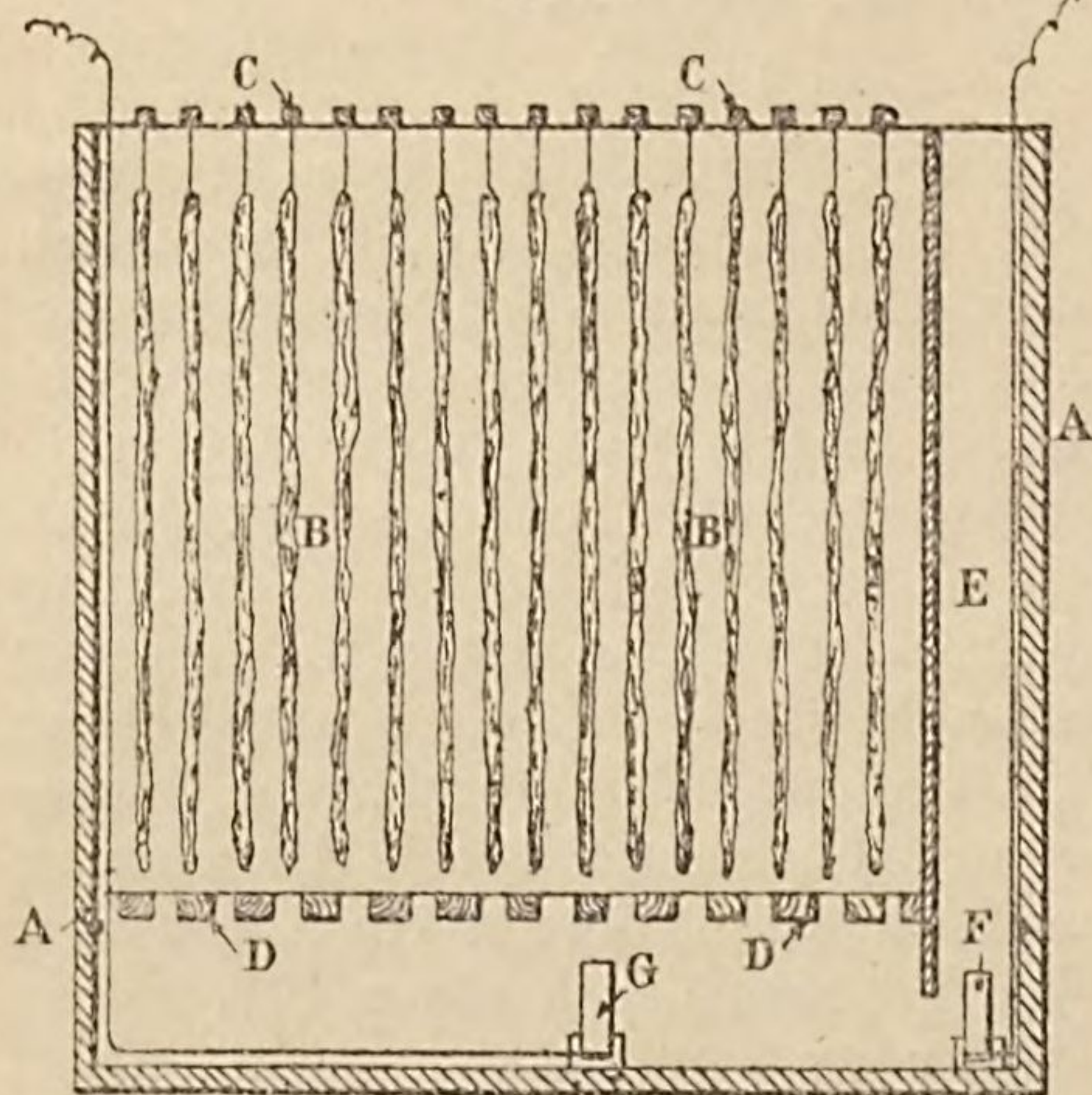
Neuerung im Verfahren der Gerbung unter Mitwirkung der elektrolytisch in Freiheit gesetzten Bestandteile des Wassers.

Patentiert vom 25. August 1883 ab.

Nach dem vorliegenden Gerbverfahren werden die Häute unter Mitwirkung des elektrischen Stromes in einem beistehend dargestellten Apparat in folgender Weise behandelt:

Die zu gerbenden Häute *B* werden dicht nebeneinander in den Bottich *A* gehängt, und zwar geeigneterweise unter Anwendung hölzerner Querstäbe *C*. Der Bottich *A* ist in geringer Höhe über seinem Boden noch mit einem zweiten gitterartigen oder durchlöcherten Boden *D* versehen. Auf der einen Seite des Bottichs ist ein Schacht (bezw.

Fig. 58.



Röhr etc.) *E* angeordnet, welcher unten mit dem Raum zwischen diesen beiden Böden kommuniziert. In dem untern Ende dieses Schachtes oder Rohres befindet sich eine Kohlenelektrode *F*, eine zweite gleiche Elektrode *G* ist etwa in der Mitte des Bottichs unterhalb des falschen Bodens angebracht. In dem ersten Stadium meines Verfahrens verbinde ich die zentrale Elektrode *G* im Bottich mit dem negativen Pol, die in dem Schacht *E* befindliche Elektrode *F* dagegen mit dem positiven Pol einer elektrischen Batterie. Darauf wird der Bottich mit einer schwachen Gerbstofflösung gefüllt.

Durch den Einfluss des elektrischen Stromes wird das Wasser dieser Lösung zersetzt. Der am negativen Pol *G* entstehende Wasserstoff wirkt auf die Häute und zerstört schnell die in diesen enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen, während der sich am positiven Pol *F* entwickelnde Sauerstoff in dem seitlichen Schacht oder Rohr in die Höhe steigt und ins Freie entweicht, ohne mit den Häuten *B* in Berührung zu kommen.

Diese Behandlung der Häute wird ungefähr eine Woche lang fortgesetzt, worauf die Lösung durch eine neue von stärkerem Gerbstoffgehalt ersetzt wird. Jetzt schaltet man den Strom um, so dass also die zentrale Elektrode *G* zum positiven, die Elektrode *F* in dem Seitenschacht *E* zum negativen Pol wird. Während bei dieser Schaltung jetzt der am negativen Pol *F* entstehende Wasserstoff ohne jegliche Wirkungsweise durch den Schacht *E* ins Freie entweicht, geht der an der positiven Elektrode *G* gebildete Sauerstoff in die Lösung

über, oxydiert das Tannin und schlägt dasselbe in den von den Leim- und Fasersubstanzen gebildeten Zellen der Häute nieder. Nach weiteren acht Tagen kann auch dieser Prozess als vollendet betrachtet werden.

Will man die Häute noch beschweren, so ist nur erforderlich, entweder die Lösung zu verstärken oder in der gewöhnlichen Weise die Häute mit Zwischenlagen von Gerbstoffen aufeinander zu schichten und auch hierbei den elektrischen Strom ohne jegliche Unterbrechung weiter wirken zu lassen.

Patentansprüche.

1. Ein Gerbverfahren unter Mitwirkung des elektrischen Stromes, und zwar in der Weise, dass in der ersten Periode durch Wasserstoff *in statu nascendi* die stickstoffhaltigen Substanzen der Häute zersetzt und in dem zweiten Teil des Prozesses durch Sauerstoff die Gerbstoffe oxydiert und in den Hautzellen niedergeschlagen werden.
2. Zur Ausübung des unter 1. angegebenen Verfahrens ein Apparat, bestehend aus einem Bottich *A*, welcher die Gerbflüssigkeit enthält, worin die Häute eingetaucht sind, und der mit einem zweiten durchbrochenen Boden *D* und mit einem Seitenschacht oder Rohr *E* versehen ist, welcher letzterer unten mit dem Raum zwischen den beiden Böden kommuniziert und eine Elektrode *F* enthält, während die zugehörige zweite Elektrode *G* unter dem Boden *D* angeordnet ist.

D.R.P. Nr. 40884. Klasse 28.

Johan Wilhelm Åbom und John Landin in Stockholm.

Verfahren, Häute mittelst Elektrizität zu gerben.

Patentiert vom 16. November 1886 ab.

Der Zweck dieser Erfindung ist, das Gerben von Häuten und Fellen dadurch zu erleichtern und zu beschleunigen, dass man die Wirkungsfähigkeit der beim Hineindringen des Gerbstoffes in die Haut wirkenden kapillaren und endosmotischen Kräfte erhöht vermittelt Einwirkung von elektrischen Strömen, welche so beschaffen sind, dass sie keine Gasentwicklung in der Gerbstofflösung verursachen.

Wie bekannt, sind es beim Gerben, sei es mit dem einen oder dem andern Gerbstoffe, kapillare und endosmotische Kräfte, welche das Hineindringen des Gerbstoffes in die Poren der Haut bewirken und vermitteln. Diese beiden Kräfte werden durch die Einwirkung der Elektrizität verstärkt. Die Kapillarkraft ist auch mit der elektrischen Spannungsdifferenz zwischen zwei Punkten in der Lösung veränderlich, so dass, je grösser die letzte, desto grösser auch die erste ist, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen. Die Diffusion wird auch durch den elektrischen Strom befördert, was z. B. durch sein Vermögen, den Austausch von Lösungen durch die poröse Scheidewand in den gewöhnlichen galvanischen Elementen zu befördern, er-

wiesen wird. Das Vermögen des positiven Stromes, Stoffe auf seinem Wege mit sich zu führen, ist hierbei auch von grosser Bedeutung.

Um die bei Anwendung von beständig in einer Richtung gehenden (gleichgerichteten) Strömen entstehende Gasentwicklung und die dadurch bewirkte Oxydation und Verluste von Gerbstoff zu vermeiden, werden bei dem in Rede stehenden Verfahren Ströme, deren Richtung sehr schnell verändert wird, sogenannte Wechselströme, benutzt. Hierdurch wird die das Gerben fördernde Verstärkung oder Erhöhung der kapillaren und endosmotischen Kräfte erreicht, während der Verlust von Gerbstoff, welcher während der erwähnten Gasentwicklung verursacht werden könnte, vermieden wird.

In Uebereinstimmung mit dem oben Angeführten wird das Gerben in der Weise ausgeführt, dass die Haut in die Lösung von Gerbstoff, sei derselbe organisch oder unorganisch (Gerbmittel), zwischen zwei elektrische Pole, z. B. zwei in die Lösung hineingesenkte Kupferplatten, gestellt wird, welche mit der Leitung, durch welche die Wechselströme gehen, verbunden sind.

Patentanspruch.

Verfahren, Häute und Felle zu gerben, darin bestehend, dass dieselben in eine Gerbstofflösung zwischen in derselben befindliche elektrische Pole, zwischen welchen elektrische Wechselströme hin und her gehen, placiert werden.

D.R.P. Nr. 41516. Klasse 28.

Worms & Balé in Paris.

Verfahren zum Gerben von Häuten in rotierenden Trommeln unter Hindurchleiten eines elektrischen Stromes durch die Gerbbrühe.

Patentiert vom 29. März 1887 ab.

Man hat schon früher die Idee gehabt, die Elektrizität bei der Gerbung der Häute in Gruben anzuwenden, und die verschiedenen Erfinder, welche es versucht haben, haben alle den günstigen Einfluss der Elektrizität auf die Beschleunigung des Gerbungsprozesses konstatiert.

Andererseits bietet die Benutzung rotierender Trommeln bei der Häutegerbung sehr wohl bekannte Vorteile in ökonomischer Hinsicht.

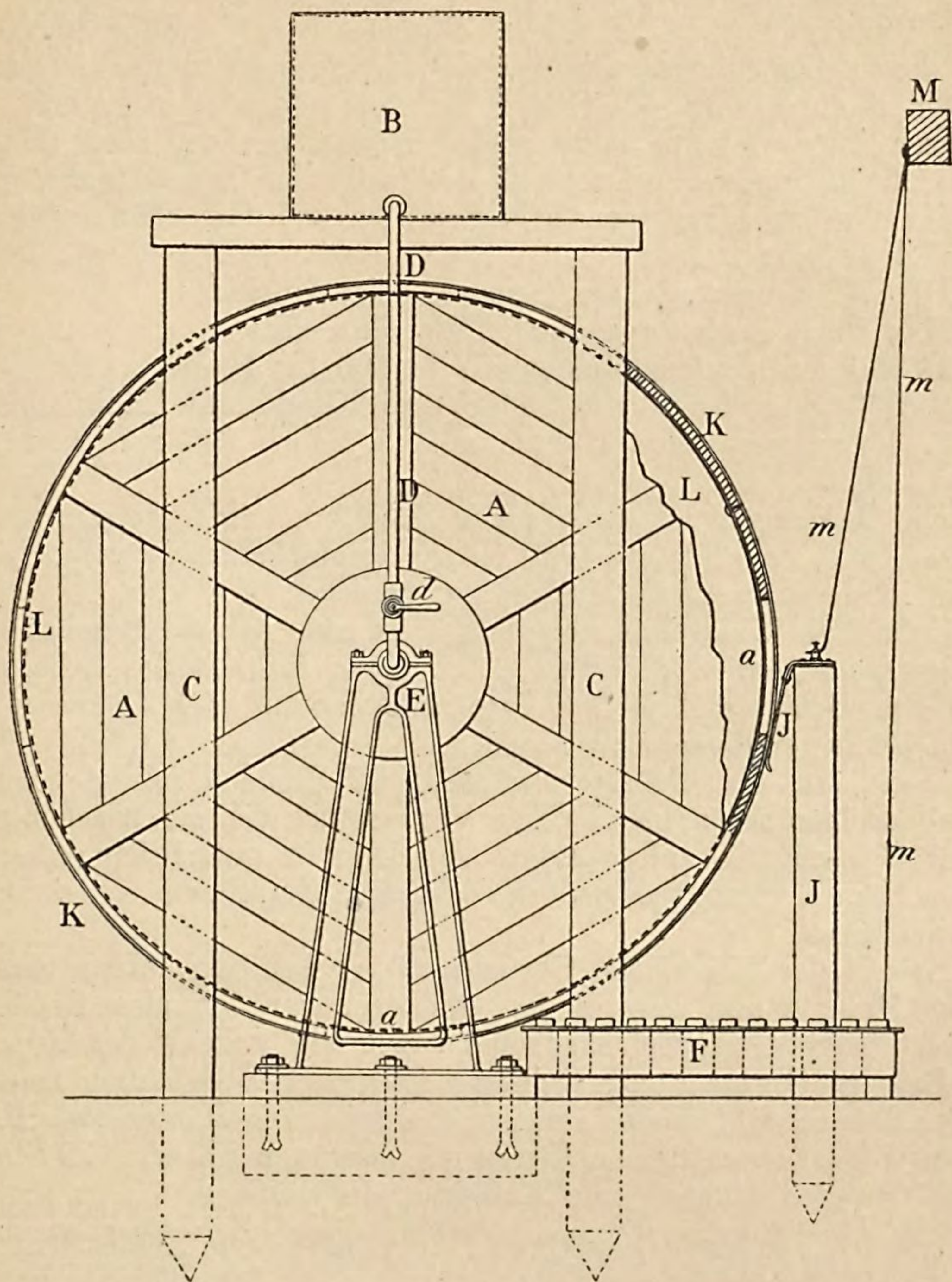
Die Erfinder wenden die Elektrizität bei letzterer Methode des Gerbens an, d. h. bei der Gerbung in rotierenden Trommeln, in deren Innern sich die Häute zusammen mit der Lohbrühe befinden. Durch die vereinigte Wirkung der Elektrizität und der Rotation des Apparates erreicht man einen ausserordentlich raschen Gerbungsprozess.

Zur Ausführung dieses Schnellgerbungsprozesses durch die Zusammenwirkung der Elektrizität und der Rotation des Apparates haben die Erfinder an der rotierenden Trommel gewisse Vorrichtungen angebracht, um den Durchgang des elektrischen Stromes durch dieselbe zu bewirken.

Zu diesem Behufe sind auf dem Umfange der rotierenden Trom-

mel zwei Metallreifen befestigt, welche mit kreisförmigen, im Innern der Trommel befindlichen Leitern in Verbindung stehen, und welche den elektrischen Strom durch zwei beständig gegen die beiden Metallreifen der Trommel anliegende, mit den beiden Polen eines Elektrizitätserzeugers verbundene Kontaktfedern empfangen.

Fig. 59.



Der Apparat besteht aus einem rotierenden Behälter *A* von Holz von etwa 12 000 l Inhalt, welcher im Innern mit 24 cm langen und 8 cm dicken, je ungefähr 30 cm voneinander entfernten Bolzen oder Zapfen besetzt ist.

Der rotierende Behälter ist mit vier Oeffnungen oder Mannlöchern *a a* von 60 cm Breite und ebenso viel Höhe versehen, welche durch Eisenriegel verschlossen werden können; zwischen je zwei Mannlöchern befindet sich ein kupferner Ablasshahn.

Der rotierende Behälter ist an zwei hohlen Zapfen *c c* aufgehängt welche von zwei Trägern *E E* aus Eisen oder Holz getragen werden.

Ueber dem Behälter *A* ist ein Behälter *B* von etwa 4 000 l Inhalt vorgesehen, welcher die Gerbbrühe enthält; derselbe ist in zwei ungleiche Teile geteilt und wird von Pfosten *C C* getragen, so dass er den Behälter *A* in seiner rotierenden Bewegung nicht hindert.

An jedem Ende des Behälters *B* befindet sich eine Röhre *D* von Kupfer, welche zu einem der beiden hohlen Zapfen *c c* führt. Nahe an der Einmündung in die hohlen Zapfen *c* ist jede Röhre mit einem Hahn *d* versehen, durch welchen die Menge der in den rotierenden Behälter *A* einzuführenden Gerbbrühe geregelt werden kann.

Der Apparat kann auch so eingerichtet werden, dass der elektrische Strom von einem Drehzapfen *c* nach dem andern geht, anstatt dass derselbe zwischen den beiden Reifen auf dem Umfang des Behälters *A* zirkuliert.

Die Wirkungsweise des Apparates ist folgende:

Man führt in den rotierenden Behälter ein:

1. 550 l filtriertes Wasser auf je 100 kg Häute,
2. 500 g Gerbstoff von 20° B. pro Kilogramm Häute, und
3. die zu gerbenden Häute, welche jedoch 500 kg nicht übersteigen sollen.

Die Oeffnungen des rotierenden Behälters werden hermetisch verschlossen und der letztere mit einer Geschwindigkeit von 9 bis 10 Touren in der Minute in Umdrehung versetzt.

Sobald die Umdrehung beginnt, lässt man den elektrischen Strom zirkulieren und öffnet gleichzeitig den einen Hahn *d* des Behälters *B*, um in den Behälter *A* je 5 l Terpentingeist auf 100 kg der zu gerbenden Häute einfließen zu lassen.

Man lässt den Behälter während 12 Stunden mit gleicher Geschwindigkeit rotieren, nach deren Verlauf man den elektrischen Strom bei der Gerbung fast aller Arten von Häuten unterbricht; bei sehr leichten Häuten genügt es jedoch, dass man den Strom nur 6 Stunden einwirken lässt.

Sobald der elektrische Strom unterbrochen ist, öffnet man den zweiten Hahn *d* und lässt in den stets weiter rotierenden Behälter *A* dieselbe Menge Gerbstoff einströmen, wie am Anfang des Prozesses.

Bei der Gerbung von Ochsen-, Kuh- und Stierhäuten lässt man den Behälter ca. 80 Stunden rotieren, bei mittleren Häuten, wie Pferdehäute und Häute von kleinen Kühen und schweren Kälbern, 72 Stunden, und bei leichten Häuten, wie Kalbfelle, 48 Stunden.

Der Gerbprozess ist nach Verlauf dieser Zeit beendet und die nach diesem Verfahren gegerbten Häute haben alle Eigenschaften der nach dem früheren System gegerbten.

Sie können zu allen Zwecken, als Sohlenleder, Oberleder, Geschirrleder u. s. w., verwendet werden.

Nachdem der Apparat zum Stillstand gebracht und die Gerbung beendet ist, entleert man die Beize durch einen der vier Ablasshähne in ein luftdicht verschlossenes Gefäss.

Eine Stunde nach dem Ablassen der Beize werden zwei einander gegenüberstehende Mannlöcher *a a* geöffnet und nach zwei weiteren Stunden, nachdem Verdunstung stattgefunden hat, werden die Felle

herausgenommen und einige Stunden an der Luft zum Trocknen ausgebreitet, worauf dieselben von dem Zurichter weiter bearbeitet werden können.

Patentansprüche.

1. Das Verfahren zur Schnellgerbung aller Arten von Häuten, darin bestehend, dass man dieselben zusammen mit der Gerbb Brühe in einem rotierenden Behälter der Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine bestimmte Zeit aussetzt.
2. Der diesem Verfahren dienende Apparat, bestehend aus dem rotierenden Behälter *A* mit den inneren Leitern *L*, welche mit den auf dem Umfang des Behälters befestigten Kupferreifen *K* verbunden sind, gegen welche letztere die mit den beiden Polen eines Elektrizitätserzeugers verbundenen Kontaktfedern *J* sich anlegen.

Französisches Patent.

Nr. 197099. Peltereau. Verfahren zum elektrischen Gerben.
30. März 1889.

Belgisches Patent.

Nr. 90858. L. A. Groth. Verfahren und Apparat zum Gerben von Häuten mittels Elektrizität. 10. Juni 1890.

Russisches Patent.

Aktiengesellschaft Tannin. Verfahren zum Gerben von Häuten mittels Elektrizität. 24. Febr. 1888.

Darstellung von Alkalien.

D.R.P. Nr. 10039. Klasse 75.

Th. Wastchuk und N. Glouchoff in Moskau.

Verfahren zur Darstellung der kaustischen Alkalien auf elektrolytischem Wege.

Patentiert vom 2. Dezember 1879 ab.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass unter gewissen Voraussetzungen jede wässerige Salzlösung unter dem Einflusse eines elektrischen Stromes zersetzt wird. Wenn das auf diese Weise erhaltene Metall auf Wasser einwirkt, erhält man an der positiven Elektrode Säure und Sauerstoff, an der negativen aber Metalloxyd und Wasserstoff.

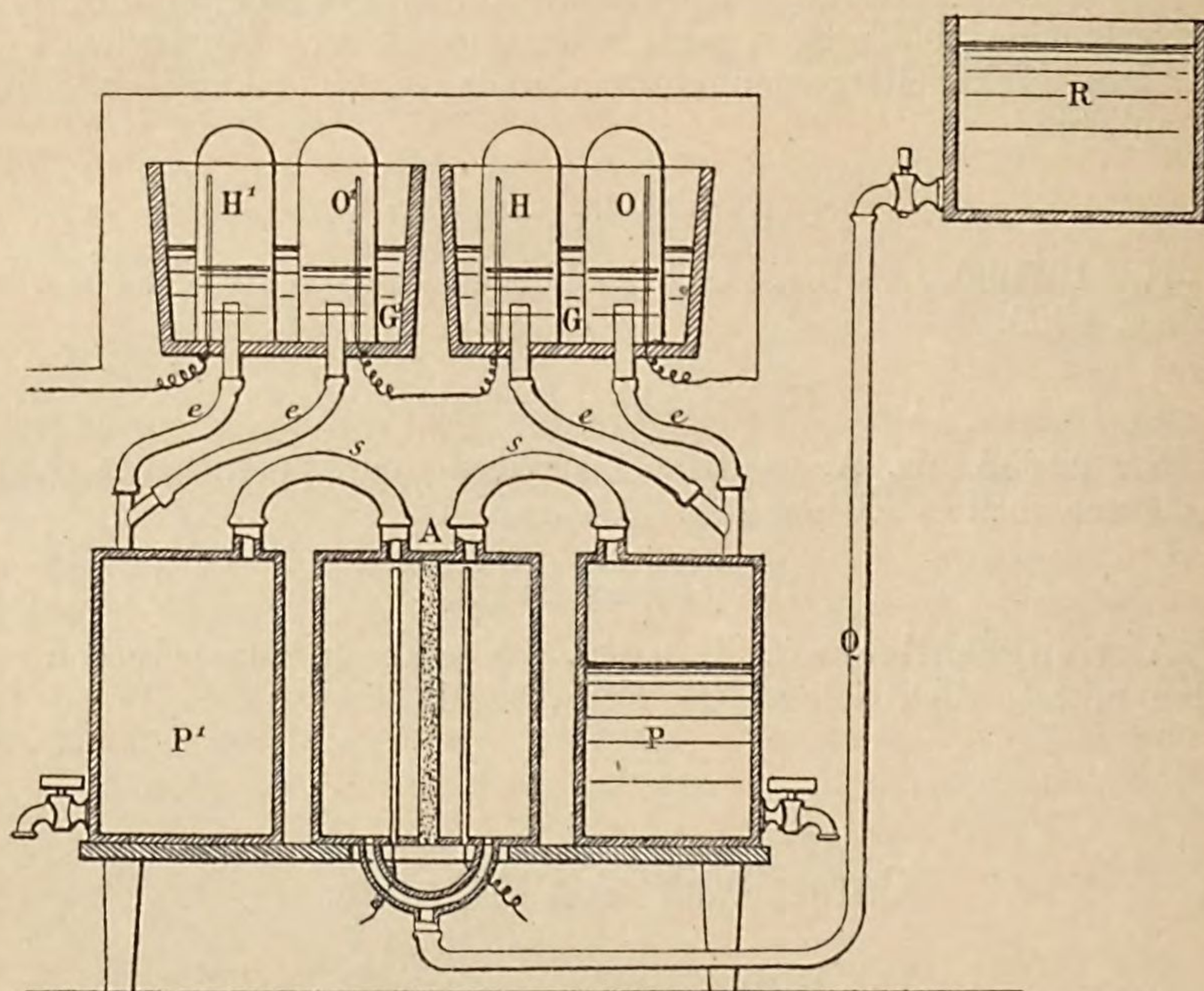
Lässt man die auf diese Weise erhaltenen Zersetzungsprodukte in demselben Gefässe, so wird infolge der eintretenden Polarisierung der Strom geschwächt und die erhaltenen Produkte zeigen die Neigung, sich wieder zu verbinden, so dass man auf diesem Wege niemals eine vollständige Zersetzung der angewendeten Salzlösung wird erzielen können.

Das vorliegende Verfahren vermeidet diesen Uebelstand und bietet nachstehende Vorteile.

1. Die verschiedenen Zersetzungsprodukte werden in der Masse, wie sie sich bilden, getrennt, und kontinuierlich in verschiedene Rezipienten geleitet. Man erreicht dies, indem man ein konstantes Zuströmen der Salzlösung bewirkt, welche die Elektroden umspült und auf diese Weise die Polarisation schwächt.

2. Die erhaltenen Gase werden je nach den ökonomischen Verhältnissen des Ortes ausgenutzt:

Fig. 60.



a) indem aus den freigewordenen Gasen eine Art Gasbatterie gebildet wird, die ohne jede Kosten zu einer neuen Elektrolyse gebraucht werden kann;

b) indem man den Wasserstoff in einem Elektromotor verwendet, oder auch, indem man ihn zum Heizen von grossen Verdampfapparaten etc. benutzt.

Als Beispiel zur Erklärung des allgemeinen Ganges unseres Verfahrens geben wir eine schematische Beschreibung der Darstellung von Soda aus Kochsalz auf dem Wege der Elektrolyse. Die Darstellung von Pottasche aus Chlorkalium ist genau dieselbe; was die Darstellung von Soda aus Glaubersalz betrifft, so besteht der Unterschied nur darin, dass man statt Salzsäure Schwefelsäure als Nebenprodukt erhält.

Das Gefäss A der beistehenden Zeichnung ist durch ein poröses Diaphragma in zwei Teile geteilt; in jedem Teile befindet sich eine

Elektrode. Der rechts befindliche Teil (Anode) kann aus Platin oder Kohle sein, der links befindliche negative Pol (Kathode) besteht aus Platin, Kohle, Silber oder Eisen (wir ziehen Eisen vor). Wenn diese beiden Elektroden mit einer beliebigen Elektrizitätsquelle verbunden sind und das Gefäß *A* mit Salzlösung gefüllt ist, so tritt die Zersetzung ein. In dem rechten Teil des Gefäßes *A* wird Chlorgas entwickelt, welches, teilweise auf das Wasser wirkend, Chlorwasserstoffsäure erzeugt; diese letztere zusammen mit dem durch Zersetzung des Wassers entwickelten Sauerstoff entweicht durch die Gasleitungsröhre *s* in den rechten Behälter *P*, welcher zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, wodurch die Salzsäuredämpfe absorbiert werden, während Sauerstoff und Chlor vermittelt der Röhren *ee* in die Gasbatterie *G* geleitet werden.

In dem linken Teile des Gefäßes *A* wird infolge der Elektrolyse metallisches Natrium produziert, welches, auf das Wasser wirkend, Aetznatron bildet und in Begleitung von Wasserstoffgas in den linken Behälter *P*¹ übergeht, wo das Aetznatron sich ansammelt, während der Wasserstoff in die Gasbatterie *G*¹ geleitet wird.

Das auf diese Weise erhaltene Aetznatron kann, nachdem es getrocknet und in eisernen Ballons verpackt ist, als kaustische Soda in den Handel gebracht werden.

Zur Darstellung von kohlensaurem Natron genügt es, die konzentrierte Aetznatronlösung mit Kohlensäure, die auf gewöhnlichem Wege dargestellt wird, zu sättigen.

Der Preis der erhaltenen Substanzen hängt von dem Preise des Kochsalzes und der Art der Erzeugung des galvanischen Stromes ab. Da in den neuen dynamo-elektrischen Maschinen der elektrische Strom das Resultat der Transformation von Bewegung (Dampf-, Wind- und Wasserkraft) ist, so entspricht der Preis dem des Heizungsmaterials (Holz, Kohle, Petroleum) bzw. den Kosten der Nutzbarmachung von Wind- und Wasserkraft.

Patentanspruch.

Ein Verfahren zur Darstellung von Aetznatron und anderen Alkalien, sowie der korrespondierenden Salze auf elektrolytischem Wege, insbesondere bei diesem Verfahren die Vorrichtung zum Ausscheiden der die Polarisation der Elektroden begünstigenden Gase und zur Ausnutzung der letzteren in Gasbatterien, wesentlich wie beschrieben und durch die beiliegende Zeichnung erläutert.

D.R.P. Nr. 16126. Klasse 75.

Leonhard Wollheim in Wien.

Verfahren zur Gewinnung von reinen Aetzalkalien mittels Elektrolyse.

Patentiert vom 13. April 1881 ab.

Mein Verfahren, durch Elektrolyse aus einem Salze oder aus einem Gemenge von Salzen ein Aetzalkali in reinem Zustande zu erhalten, wenn letzteres in dem einfachen oder dem Gemenge von Salzen als elektro-positivster Bestandteil enthalten ist, besteht darin, dass

schon bei Beginn der Arbeit in die Abteilung der Zersetzungsvorrichtung von der negativen Elektrode eine Lösung des zu erzeugenden Aetzalkalis gebracht wird, und dass ich in die Abteilung von der positiven Elektrode die Salzlösung einführe, aus der eben Aetzalkali gewonnen werden soll.

Zur Ausführung meines Verfahrens bediene ich mich eines Zerlegungstrogcs, welcher durch ein Diaphragma in zwei Kammern geteilt ist. In die eine Kammer wird die negative Elektrode, in die andere die positive Elektrode eingesetzt. Jede Kammer ist ferner mit einem oberen Zuflusskanal und einem unteren Abflusskanal versehen, deren Zweck und Verwendung weiter unten beschrieben ist.

Soll nun z. B. Aetzkali aus einer Lösung von Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) dargestellt werden, so muss in die Trogabteilung von der negativen Elektrode eine Lösung von Aetzkali, in die Trogabteilung von der positiven Elektrode dagegen die Carnallitlösung eingeführt werden.

Bei nun vorgenommener Elektrolyse werden dann immer neue Aetzalkaliquantitäten sich bilden, welche die an der Kathodenseite ursprünglich vorhandene Aetzalkalilösung an Gehalt anreichern werden, weil der elektrische Strom, solange er eine gewisse Stärke nicht überschreitet, die Zerlegung eines einfachen Salzes ebenso wie die eines Salzgemenges mit verschiedenen Basen derartig ausführt, dass nur der elektro-positivste Grundstoff von der Anoden- zu der Kathodenseite übergeführt wird.

Diese Erzeugungsweise ist nicht nur in dem Fall anwendbar, wo eine bestimmte Partie der zu behandelnden Alkalisalzlösung so lange an der Anodenseite stehen gelassen wird, bis sie entsprechend zerlegt wurde, sondern auch in dem Fall, in welchem fortwährend neue Partien der zu zerlegenden Salzlösung an der Anodenseite mittels Zuflusskanales und Abflusskanales zum Durchfluss gelangen. Hierbei kann die an der Kathodenseite eingeführte Aetzalkalilösung entweder gleichfalls kontinuierlich durchgeleitet oder nur zeitweilig erneuert werden.

Das hier beschriebene Verfahren, ein Aetzalkali aus einer entsprechenden Salzlösung mittels Elektrolyse zu erzeugen, unterscheidet sich von den sonst üblichen darin, dass man bei den letzteren das Aetzalkali nur mit den zu zerlegenden Salzen (die auch durch Auskrystallisieren später nur teilweise entfernt werden können) erhält, während man bei meinem Verfahren das Aetzalkali unmittelbar für sich allein gewinnen wird.

Patentanspruch.

Das beschriebene Verfahren, mittels Elektrolyse ein reines Aetzalkali aus einer entsprechenden Salzlösung oder einem Gemenge solcher Salzlösungen unmittelbar zu gewinnen unter Benutzung einer Aetzalkalilösung am negativen Pol, welche mit der zu erzeugenden identisch ist.

D.R.P. Nr. 30222. Klasse 12.

Dr. C. Höpfer in Berlin.

Neuerungen in der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle.

Patentiert vom 8. April 1884 ab.

Bei der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle, besonders denjenigen der Alkalien, sind die durch die Polarisation begründeten Schwierigkeiten einer vorteilhaften Anwendung der Elektrizität in der chemischen Grossindustrie bisher hinderlich gewesen. Diese Uebelstände werden durch das in folgendem zu beschreibende Verfahren beseitigt, welches im wesentlichen darauf hinausläuft, eine Polarisation durch Benutzung depolarisierender Substanzen an der Kathode bzw. durch Zirkulation der Elektrolyte zu beseitigen.

Nach dieser Methode gelingt es unter anderem, in vorteilhafter Weise Chloride zu zersetzen und das hierbei auftretende Chlor in mannigfachster Weise nutzbar zu machen.

Um z. B. das für die Extraktion von Metallen und für andere Zwecke notwendige Chlor auf direktem Wege elektrolytisch aus einem beliebigen Chlorid, z. B. Kochsalz, darzustellen, verwendet man in der Lösung des Chlorids als Anode irgend eine durch Chlor nicht angreifbare, leitende Substanz, wie Kohle oder Braunstein etc., und lässt an ihr die Chloridlösung kontinuierlich zu- und abfließen, wodurch das freiwerdende Chlor fortgeführt wird.

Je nach Schnelligkeit und Menge des Zuflusses kann die Flüssigkeit mehr oder weniger mit Chlor gesättigt werden.

Bei gehemmtem Zufluss entwickelt sich das Chlor gasförmig und kann bequem aufgefangen werden.

Durch Erwärmung der Flüssigkeit lässt sich die Gasentwicklung befördern.

Die polarisierende und den Strom schwächende Ausscheidung von Wasserstoff an der Kathode wird dadurch vermieden, dass die letztere, welche aus Blei, Kupfer, Eisen, Kohle oder anderem leitenden Material bestehen kann, von einer Substanz umgeben bzw. bedeckt wird, welche die Polarisation verhindert.

Diese depolarisierenden Substanzen können entweder fest oder flüssig sein. Zu den letzteren gehören die stark oxydierenden Säuren, wie Salpetersäure, Mangansäure, Chromsäure und die Lösungen ihrer Salze, überhaupt solche Substanzen, welche durch Wasserstoff eine Reduktion erleiden. Zu ihnen gehören auch die Lösungen der Oxydsalze des Eisens, Mangans, Quecksilbers etc.; ferner die Lösungen derjenigen Salze und Hydrate, welche unter dem Einfluss des elektrischen Stromes Metall abscheiden, wie Goldchlorid, Kupfersulfat und Natriumplumbat etc.

Wird die Kathode von einer der genannten Flüssigkeiten als Elektrolyt umgeben, so tritt kein freier Wasserstoff auf.

Mit besonderem Vorteil kann die Depolarisation der Kathode aber auch durch feste, in Wasser unlösliche Substanzen erfolgen, welche durch Alkalimetall bzw. Wasserstoff reduzierbar sind.

Hierzu gehören unlösliche Chloride, Sulfate, kohlensaure und

andere Salze schwerer Metalle, ferner Sulfide, wie Bleiglanz oder Schwefelkies etc., endlich hauptsächlich die Oxyde der schweren Metalle.

Von den letzteren ist Zinkoxyd, Kupferoxyd, Zinnstein etc. anwendbar, auch Braunstein, Magneteisen u. a.

Besonders empfiehlt sich aber Bleisuperoxyd oder Mennige. Aehnlich wie bei den Accumulatoren wird die Kathode mit einer Schicht Mennige oder einer anderen der vorerwähnten Substanzen überzogen.

Bei Benutzung fester Depolarisationsmittel dient als elektrolytische Flüssigkeit der Kathode eine Kochsalzlösung oder die Lösung eines anderen Chlorids. Wie leicht einzusehen, wird auch jetzt das Auftreten von freiem Wasserstoff verhindert; *in statu nascendi* wirkt er reduzierend auf die Oxyde und bildet Wasser. Die gegenseitige Stellung von Anode und Kathode, ihre Grösse und Form darf je nach Umständen verschieden sein.

Entweder stehen die Elektroden vertikal nebeneinander bzw. ineinander oder sie werden übereinander angebracht. Das letztere ist bei Anwendung fester Depolarisationssubstanzen meist vorzuziehen. Die Kathode mit ihrer Mennigebedeckung liegt dann unterhalb der chlorentwickelnden Anode.

Je nach der angewendeten Depolarisationssubstanz bildet sich an der Kathode entweder ein Natriumsalz, kohlensaures Natron bei Anwendung von kohlensaurem Blei, phosphorsaures Natron bei Anwendung von phosphorsaurem Blei, oder es bildet sich bei Anwendung von Sulfiden und Oxyden Natriumhydroxyd bzw. Natriumhydrosulfid. Diese können von Zeit zu Zeit abgelassen und zu den verschiedensten Zwecken verwendet werden.

Von besonderer Wichtigkeit ist die direkte Gewinnung von Natronlauge, welche bei genügender Vorsicht in reinem Zustande erzeugt werden kann. Diejenigen Teile des Apparates, welche mit der alkalischen Lauge der Kathode in Berührung kommen, werden zweckmässig aus Eisen oder anderem widerstandsfähigen Material hergestellt; diejenigen Teile dagegen, an denen freies Chlor auftritt, müssen aus möglichst säurefestem Material bestehen.

Statt freies Chlor zu erzeugen, kann man auch eine Oxydation bzw. Chlorierung dadurch erzielen, dass mit der Chloridlauge die zu chlorierende Substanz an der Anode langsam vorübergeführt wird. In dieser Weise ist es möglich, Chlorsauerstoffsalze herzustellen, dadurch, dass der Kochsalzlauge an der Anode Alkalihydrat zugeführt wird, ferner wird es ermöglicht, das für die Extraktion von Metallen wichtige Eisenchlorid aus dem Chlorür zu bilden; endlich können in dieser Weise auch organische Substanzen, wie Alkohol, chloriert werden.

Diese Chlorierung unmittelbar an der Anode hat gegenüber der bisherigen durch Einleiten vom gasförmigem Chlor in Eisenchlorür etc. bewirkten Chlorierung den Vorzug, dass der Aufwand von chemischer Energie geringer wird.

Selbstverständlich ist dieses Verfahren der Chlorerzeugung auch auf alle andern Chloride anwendbar, insonderheit ist es in dieser Weise möglich, auch eisenchlorürhaltige Abfalllaugen sowie Manganchlorür, Chlorcalcium etc. zu verwerten.

Ebenso kann Jod aus Jodiden, Brom aus Bromiden, Aetzkali aus Chlorkalium gewonnen werden u. s. w.

Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltene chlorhaltige Kochsalzlauge ist auch für die Extraktion von Silber höchst wertvoll, da ja bekanntlich Chlorsilber in Kochsalzlauge löslich ist. Die mittels Chlorwassers erhaltene gold- oder silberhaltige Lauge wird dadurch entgoldet, dass dieselbe der Kathode zugeführt wird, wo Goldchlorid und die dasselbe begleitenden Metallsalze reduziert werden und dadurch die Depolarisation der Kathode bewirken.

In fortwährendem Kreislauf wird die Chloridlauge erst an der Anode mit Chlor gesättigt, dann zum Golderz geleitet, sodann an der Kathode reduziert und wieder zur Anode geführt, um Chlor aufzunehmen.

Soll die goldhaltige Lauge nicht zur Depolarisation der Kathode verwendet werden, so lässt sich das Gold durch die elektrolytische Flüssigkeit der Kathode fällen, welche Aetzkalkali, Eisenchlorür oder Sulfhydrat etc. enthält.

Es versteht sich von selbst, dass das beschriebene Verfahren der Depolarisation nur für solche Salzlösungen Wert hat, bei denen eine Polarisation an der Kathode überhaupt auftritt, dass es ferner auch nur für jene Halogenverbindungen Anwendung finden kann, welche im Wasser löslich sind.

Patentansprüche.

1. Bei der elektrolytischen Behandlung von Chloriden der Leicht- und Schwermetalle bzw. andern Halogensalzen derselben die Anwendung depolarisierender Substanzen in fester oder flüssiger Form an der Kathode, um die Bildung freien Wasserstoffes zu verhindern.
2. Bei der elektrolytischen Behandlung von Halogensalzen die Verwendung depolarisierender Substanzen an der Kathode in Verbindung mit einer Zirkulation des Elektrolytes an der Anode.
3. Das Verfahren der direkten Gewinnung der Halogene und von Verbindungen derselben, besonders Chlor, chlorhaltigen Flüssigkeiten, Perchloriden, wie Eisenchlorid, Chlorsauerstoffsalzen und organischen Chloriden durch Elektrolyse von Kochsalz und andern Halogensalzen unter Anwendung depolarisierender Substanzen an der Kathode und eventuell Zirkulation des Elektrolytes der Anode.
4. Anwendung der elektrolytischen Halogendarstellung zur Extraktion von edlen Metallen und Halbedelmetallen unter Benutzung einer die Polarisation verringernden Zirkulation des Elektrolytes an der Anode.
5. Das Verfahren der direkten Gewinnung von Oxydhydraten und Sulfhydraten und deren Salzen durch Elektrolyse von Kochsalz und andern Halogensalzen unter Verwendung depolarisierender Substanzen an der Kathode.

D.R.P. Nr. 39554. Klasse 40.

Dr. Max Sprenger in Berlin.

Neuerung in der elektrolytischen Zersetzung von Verbindungen des Chlors, Broms oder Jods mit Leicht- oder Schwermetallen.

Patentiert vom 7. Juli 1886 ab.

Bei der elektrolytischen Zersetzung von Verbindungen des Chlors, Broms oder Jods mit Leicht- oder Schwermetallen, insbesondere den Alkali- und Erdmetallen bietet die Entfernung der durch den elektrischen Strom freiwerdenden Halogene besondere Schwierigkeiten, da dieselben beständig das Bestreben haben, sich mit den Metallen wieder zu verbinden.

Zur Beseitigung dieses Uebelstandes hat man nicht ohne Erfolg vorgeschlagen, durch die Lösung oder Schmelze der in einem geschlossenen Gefäss enthaltenen Elektrolyten indifferente Gase (Kohlensäure) hindurchzuleiten, welche die abgeschiedenen gasförmigen Halogene aufnehmen und mit sich fortreissen sollten.

Nach vorliegender Erfindung wird der geschilderte Uebelstand in viel zweckmässigerer und erfolgreicherer Weise dadurch gehoben, dass die Elektrolyse im Vakuum bzw. im luftverdünnten Raum, also unter Druckverminderung, vorgenommen wird, und zwar kann dieses Verfahren ebensogut bei Lösungen als bei feuerflüssigem Schmelzen Anwendung finden. In jedem Falle werden durch das Vakuum bzw. die Verminderung des Druckes in geschlossenem Zersetzungsgefäss nicht nur die freiwerdenden Halogene in Gas oder Dampfform sofort bei ihrem Entstehen abgeleitet, sondern es wird auch ihre Abscheidung aus dem Elektrolyt wesentlich befördert und bei Elektrolysierung einer Lösung deren Siedepunkt bedeutend herabgedrückt.

Das Verfahren eignet sich besonders vorteilhaft für die Elektrolyse der Chloralkalien und der Chloride der alkalischen Erden und des Aluminiums.

Auch bei der Elektrolyse von Chlorzink oder eines Gemisches von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge Chlornatrium ist es besonders gut anwendbar, da man in letzterem Falle fast alles Zink ausfällen kann.

Ebenso ist das Verfahren bei der Elektrolyse geschmolzener Doppelsalze des Aluminiums vorteilhaft zu benutzen.

Patentanspruch.

Die elektrolytische Zersetzung von gelösten oder feuerflüssigen Verbindungen des Chlors, Broms, Jods mit Metallen in geschlossenen Gefässen unter Anwendung von Vakuum oder niederem Druck zu dem Zwecke, um die freiwerdenden Halogene bei ihrer Entstehung als Gas oder Dampf zu entfernen.

D.R.P. Nr. 46318. Klasse 75.

Julius Marx in Ulm a. d. Donau.

Verfahren der Elektrolyse von Natron- oder Kalisalzen in Vereinigung mit einem chemischen Fällungsverfahren.

Patentiert vom 1. Juli 1887 ab.

Das Verfahren beruht darauf, dass das durch Elektrolyse erzeugte Produkt vor oder bei der Erreichung jener Endgrenze auf chemischem Wege abgeschieden und der unzersetzt gebliebene Teil des Salzes systematisch in gleicher Weise weiter behandelt wird.

Ausserdem wird die praktische Anwendung des Stromes zu elektrolytischen Zwecken dadurch nutzbar gemacht und gewinnbringend gestaltet, dass an Stelle der seither üblichen, eine Menge von Nachteilen und Unzuträglichkeiten einschliessenden festen Diaphragmen geeignete Flüssigkeitsschichten als Diaphragmen angewendet werden.

Das Gelingen des Verfahrens ist jedoch nicht an eigentümliche Apparate gebunden, sondern es lässt sich mit allen zur technischen Elektrolyse benutzbaren Apparaten ausführen und ist anwendbar auf das ganze Gebiet der Alkalien, Erden und alkalischen Erden, z. B. Natrium- und Kaliumchlorid, schwefelsaures und phosphorsaures, borsaures Natron oder Kali, Chlorkalium, Chlormagnesium, schwefelsaures Magnesia u. s. f., auf Kalk-, Baryt-, Strontian- und Thonerdesalze, vor allem auch auf die gemischten Verbindungen dieser Salze.

Nachstehend soll beispielsweise die Erzeugung von Natriumbikarbonat und Karbonat auf Grund dieses Verfahrens beschrieben werden.

Die elektrolytischen Behälter werden mit Kochsalzlösung (am besten mit fast gesättigter) beschickt und der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt, wobei ein grösserer oder kleinerer Anteil des Chlorids in Chlor und Aetznatron zerlegt wird, je nach der Temperatur und Konzentration der Lösung, sowie der Spannung des Stromes. Die Spaltung des Chlorids übersteigt jedoch selten die Hälfte des angewendeten Salzes, weil die weitere Einwirkung des Stromes, sobald einmal das Aetznatron sich einigermaßen angereichert hat, nicht mehr auf das Chlorid, sondern vorherrschend auf das gebildete Natron stattfindet. Die praktische Grenze der Natronerzeugung durch Elektrolyse ist damit erreicht, jedoch erst eine Lösung erzeugt, die neben Aetznatron noch bis zur Hälfte des ursprünglichen Natriumchlorids enthält.

Eine solche Lösung ist aber zur weiteren Elektrolyse nicht mehr geeignet und empfiehlt sich auch zu einer direkten Gewinnung von Aetznatron nicht, woraus sich von selbst die seitherige technische Unanwendbarkeit der Elektrolyse für sich allein zu diesen Zwecken erklärt.

Bei der Anwendung von Kochsalz werden die Schwierigkeiten an der Anode dadurch verringert, dass das Chlor gasförmig sich entwickelt und nur ein kleiner Teil davon gelöst bleibt, welcher noch mittels Saugens und Durehtreibens eines Luftstromes verringert werden kann. Dieses gelöste Chlor, sowie das als Nebenprodukt sich bildende Chlorat werden leicht durch bekannte Mittel entfernt; das Chlorat

reichert sich langsam und nur allmählich in der Lösung an, woraus es dann durch Zusatz von Chlorkalium (bezw. anderen Kalisalzen) gefällt wird unter Neubildung von Natriumchlorid. Es wird also neben dem leicht und beliebig verwendbaren Chlorgas Kaliumchlorat als Mit- oder Nebenprodukt gewonnen. Selbstverständlich kann es aber auch zum Hauptprodukt gemacht werden, denn das Chlorgas ist, wie gesagt, beliebig verwendbar, sei es zur Herstellung von chemischen Produkten oder zu technischen Zwecken, wie zum Bleichen u. s. w., entweder gasförmig oder in Lösung, für sich allein, wie gemischt mit anderen Substanzen, oder mit alkalischen Körpern, z. B. den Lösungen an der Kathode. Es ist selbstverständlich, dass, wenn an der Anode statt Chlor ein anderer Körper frei wird, z. B. Schwefelsäure, das Fällungsmittel abgeändert werden muss, also z. B. das Chlorkalium durch Kreide, falls man die Schwefelsäure unschädlich machen will. Das Sauerstoffgas kann leicht von der Kohlensäure getrennt und aufgefangen werden. Ebenso können hierbei, statt Kreide, zu solchen Zwecken auch basische Kalksalze, z. B. Kalkphosphate, dienen und auf diesem Wege aufgeschlossen werden, oder die bei diesem kombinierten Verfahren aus Alkalisulfaten freigewordene Schwefelsäure durch Zusatz von Chloriden, z. B. Chlorcalcium, als Salzsäure resultieren und Verwendung finden, Operationen, die man nach Belieben auch in besonderen Gefässen vornehmen kann.

An der Kathode dagegen, wo das Aetznatron erzeugt wird, häufen sich, wie auseinandergesetzt, die Schwierigkeiten für die Elektrolyse, welche nun aber in der Weise ausgiebig und technisch verwertbar gemacht wird, dass das erzeugte Produkt einerseits gewonnen, andererseits aber eben dadurch die rückständige Chloridlösung wieder zur Elektrolyse geeignet gemacht und verwendet wird. Die Gewinnung des erzeugten Produktes geschieht dadurch, dass es in eine ausfallende Verbindung übergeführt wird, wie z. B. Natriumbikarbonat, und diese Abscheidung kann selbstverständlich während des Ganges oder nach Unterbrechung der Elektrolyse vorgenommen werden, und zwar entweder in der Zelle selber oder in besonderen Gefässen.

Eine ganz besonders wichtige weitere Verbesserung der Elektrolyse enthält das Verfahren (und es gilt dies für alle elektrolytischen Anwendungen) in der Neuerung, wodurch dasselbe eine weit grössere Stärkeausnutzung des elektrischen Stromes als bisher ermöglicht, indem es die üblichen festen Diaphragmen beseitigt und statt dieser schmale Flüssigkeitsschichten verwendet. Die Einschaltung und Erhaltung dieser Flüssigkeitsschichten geschieht durch beiderseitige Anbringung gelochter Platten, Stäbe, Gitter, Geflecht u. dergl., welche aber nur jene die seitherigen Membrane ersetzenden Flüssigkeitsschichten vor allzu raschem Vermischen mit den Elektrodenflüssigkeiten schützen sollen und nicht in der Art zum Abschluss dienen dürfen, wie z. B. poröse Thonplatten, weil sonst der Zweck dieser flüssigen Diaphragmen verfehlt würde, soweit er sich auf Herabminderung des eingeführten Widerstandes im Bade erstreckt. Als Flüssigkeit für diese Diaphragmen wird die ursprünglich zu elektrolysierende benutzt; man kann aber auch eine andere leitende Flüssigkeit gebrauchen, oder es kann ein Agens benutzt werden, welches eines oder beides der etwa eindiffundierenden Ionen bildet. Durch diese Diffusion wird die Zwischen-

flüssigkeit nach und nach unbrauchbar und muss daher allmählich oder in Absätzen durch frische ersetzt werden.

Patentansprüche.

1. Bei der Elektrolyse von Natron- und Kalisalzen die kombinierte Anwendung der Elektrolyse mit einem chemischen Fällungsverfahren, zum Zwecke, die leichter löslichen elektrolytischen Produkte, bevor sie den elektrischen Strom schädlich beeinflussen oder von demselben beeinflusst werden, auf chemischem Wege auszuscheiden, insbesondere die elektrolytisch gebildeten Basen durch Kohlensäure als schwerer lösliche Karbonate bezw. Bikarbonate mit oder ohne Zuhilfenahme von Magnesia abzuscheiden.
2. Die Ueberführung von nach Anspruch 1. gebildetem Bicarbonat in Monokarbonat durch Behandlung mit Aetzalkali und sofortige Wiedertrennung beider vor Lösung des entstandenen Karbonats.
3. Bei dem durch Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahren zum Zweck der Verminderung der zur Elektrolyse nötigen Spannung der Ersatz der bisher gebräuchlichen, zwischen die Elektroden gesetzten festen osmotischen Membrane durch flüssige Diaphragmen, welche durch je zwei gelochte Platten, Gitter oder Geflechte getrennt werden.

D.R.P. Nr. 47592. Klasse 75.

Wilhelm Spilker und Karl Löwe in Berlin.

Neuerung in der Elektrolyse von Halogenalkalien.

Patentiert vom 18. August 1887 ab.

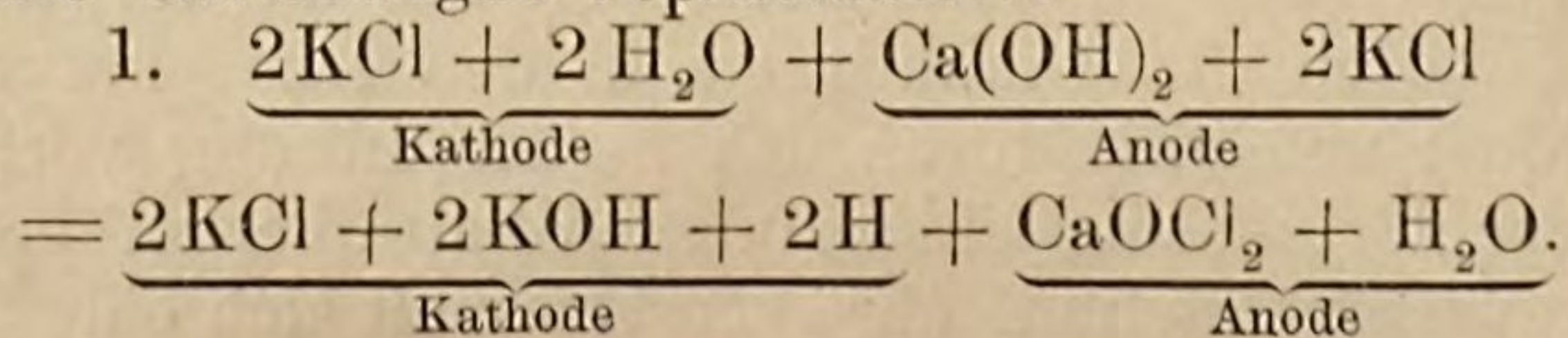
Das vorliegende Verfahren bezieht sich in erster Linie auf die Zersetzung von Chlornatrium- und Chlorkaliumlösung durch den elektrischen Strom. Es ist dadurch charakterisiert, dass vermittelt desselben in einem einzigen elektrolytischen Prozesse, also in den Bädern selbst, auf der einen Seite die entsprechenden Alkalien, also kaustische Soda bezw. kaustische Potasche, auf der andern Seite unterchlorigsaure Salze oder unterchlorige Säure oder chlorsaure Salze hergestellt werden. Der Hauptvorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass es vermittelt desselben gelingt, ein fast völlig chlorfreies Alkali von beliebiger Konzentration, bis zu 25 Proz., zu erhalten, unter vollständiger Ausnutzung der Rohmaterialien und gleichzeitiger Gewinnung des Chlors in wertvoller Form. Es ist eine Thatsache, dass bei der Elektrolyse von wässerigen Chloriden der Alkalimetalle unter Anwendung eines Diaphragmas die Zerlegung des Chlorids in Alkali und Wasserstoff einerseits und in Chlor andererseits nur eine höchst unvollständige ist, dass von einer gewissen, sehr niedrigen Konzentration an der Kathodenraum nicht mehr an Alkali zunimmt und gleichzeitig an der Anode sich Sauerstoff an Stelle von Chlor zu entwickeln beginnt. Diese Thatsache hat ihren Grund in dem Bestreben des an der Kathode gebildeten Alkalis, durch das Diaphragma in den Anodenraum hinüberzudringen, um dort zunächst durch das in der Lösung vorhandene freie Chlor in unterchlorig- oder chlorsaures Alkali übergeführt zu werden. Von einem gewissen Stadium an aber sammelt sich eine überschüssige

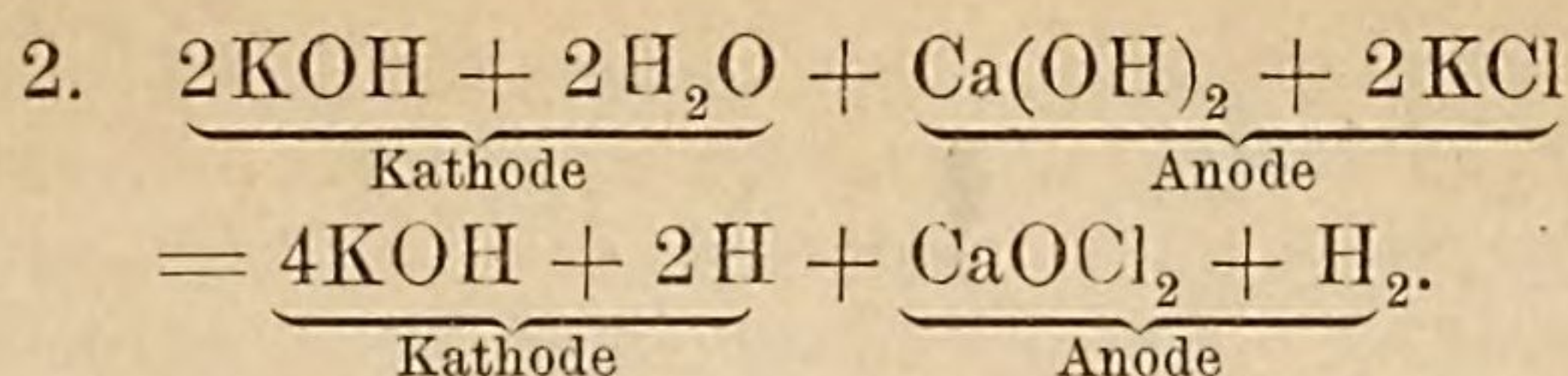
Menge von freiem Alkali in der Anodenlösung an, und dieses wird wegen seiner vorzüglichen Leistungsfähigkeit neben dem Chlorid durch den Strom unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Unser Verfahren besteht in seinem Prinzip darin, das vermittelt desselben kontinuierlich und bei jeder Konzentration des Alkalis in dem durch ein Diaphragma aus porösem Thon oder dergleichen von der Anode getrennten Kathodenraum eine den verwendeten Strommengen entsprechende Zunahme des Alkalis stattfindet, falls nur der Anodenraum hinreichend das Chlorid gelöst enthält. Wir erreichen dies dadurch, dass der Anodenraum beständig durch die Elektrizität schlecht leitende Oxydhydrate, speziell des Calciums, aber auch des Magnesiums, Bariums, Strontiums, schwach alkalisch gehalten wird, derart, dass kein freies Chlor an der Anode sich entwickeln kann. Denselben Zweck erreichen wir auch durch Anwendung von Lösungen der basischen Haloidsalze dieser Metalle, speziell des Calciumoxychlorids. Endlich wird derselbe Zweck erreicht durch Anwendung von Karbonaten oder Bikarbonaten von Calcium, Barium, Strontium und speziell von Magnesium im Anodenraum.

Wird nun der Anodenraum mit einer Alkalichloridlösung gefüllt und dieser eine gewisse Menge der genannten Oxydhydrate oder Oxychloride oder Karbonate oder Bikarbonate der Erdalkali- oder ähnlicher Metalle hinzugefügt, während der Kathodenraum mit einer verdünnten Alkalichlorid- oder einer Alkalilauge von beliebiger Konzentration angefüllt ist, so nimmt der Anodenraum an Alkalichlorid ab unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigsauren Salzen oder (bei Anwendung höherer Temperatur) von chlorsauren Salzen oder von unterchloriger Säure (bei Anwendung der genannten Karbonate oder Bikarbonate im Anodenraum), während der Kathodenraum an Alkali zunimmt. Dieser Prozess der Wanderung der Basis (Natron bzw. Kali) aus dem Anoden- nach dem Kathodenraum vollzieht sich kontinuierlich, sobald man nur dafür sorgt, dass die Anode beständig von Alkalichlorid und beständig von den genannten schlechtleitenden Oxydhydraten, Oxydchloriden, Karbonaten, Bikarbonaten umspült wird. Bedingung ist, dass die für die Chlordepolarisation angewendeten basischen Körper weit schlechter leiten als die zu zersetzenden Chloride, speziell des Natriums bzw. Kaliums, weil sonst die oben erwähnte Erscheinung der Zersetzung dieser Körper neben der der Chloride und somit Sauerstoffentwicklung auftreten würde.

Wichtig ist bei dem beschriebenen Prozesse die Thatsache, dass infolge der Elektrolyse der Anodenraum entsprechend seiner Abnahme an Alkalichlorid auch an Volumen kontinuierlich abnimmt, falls nicht frische Lösung zugeführt wird, während gleichzeitig der Kathodenraum an Volumen wie an Alkali zunimmt.

Bei Anwendung einer Temperatur von ca. 40° C. entsteht an Stelle des Calciumhypochlorits Calciumchlorat, welches mit dem vorhandenen Chlorkalium sich bekanntlich in Kaliumchlorat und Chlorcalcium umsetzt. Der chemische Vorgang während der Elektrolyse wird durch die Gleichungen repräsentiert:





Es findet also eine Substitution statt, derart, dass in dem Anodenraum jene schlecht leitenden Oxydhydrate von Calcium oder Magnesium u. s. w. verzehrt werden, während dementsprechend in dem Kathodenraum die Oxydhydrate von Natrium bzw. Kalium auftreten.

Die Anodenlösung wird, nachdem sie hinreichend chlorkaliumfrei geworden ist, entfernt, abgedampft und behufs Gewinnung von chloresaurem Kali zur Krystallisation gebracht, während die automatisch abfließende Kathodenlösung eingedampft und zu fester kaustischer Potasche verschmolzen wird. Es ist evident, dass die in vorigem beschriebenen Verfahren sich auch auf die Zersetzung von Jodiden und Bromiden der Alkalimetalle anwenden lassen. Es ist ferner augenscheinlich, dass sich die nach dem beschriebenen Prozess kontinuierlich erhaltenen hypochlorierten oder unterchlorigen Säuren oder chloridhaltigen Laugen für viele Oxydations- und Chlorationszwecke direkt verwerten lassen, sei es innerhalb, sei es ausserhalb der Bäder, so speziell zur Herstellung von gewissen organischen Verbindungen, z. B. Chloroform aus Alkohol. In allen Fällen liegt der prinzipielle Wert des Verfahrens in der durch dasselbe ermöglichten vollständigen Scheidung der Haloidsalze der Alkalimetalle in Alkali und Sauerstoff einerseits und Halogen andererseits und der Gewinnung dieses Alkalis und Halogens in beliebiger Konzentration bzw. in der wertvollen Form als Halogensauerstoffsalz, lediglich unter Zuhilfenahme der billigen Oxydhydrate oder Karbonate der Erdalkalimetalle und des elektrischen Stromes.

Patentansprüche.

Bei der Elektrolyse von wässerigen Lösungen der Chloride, Jodide, Bromide:

1. Die Anwendung der schlecht die Elektrizität leitenden Oxydhydrate des Calciums, Magnesiums, Bariums, Strontiums oder der Karbonate oder der Bikarbonate der genannten Metalle in dem durch ein Diaphragma von der Kathode getrennten und mit relativ gut leitender Haloidsalzlösung gefüllten Anodenraum behufs Depolarisation des Chlors, Broms, Jods und Herstellung von Lösungen von Hypochloriten, unterchloriger Säure, Chloraten, Bromaten, Jodaten.
2. Die Anwendung von basischen Haloidsalzlösungen der unter 1. genannten Metalle, speziell des Calciumoxychlorids, zu dem gleichen Zwecke wie bei Anspruch 1.
3. Die gleichzeitige Herstellung von kaustischer Soda bzw. kaustischer Potasche einerseits und von Hypochloriten, unterchloriger Säure, Chloraten andererseits in demselben elektrolytischen Bade dadurch, dass der Kathodenraum mit einer verdünnten Chlornatrium- bzw. Chlorkaliumlösung, der Anodenraum ausser mit einer mehr oder weniger konzentrierten Lösung von Chlornatrium bzw. Chlorkalium mit den unter 1. und 2. genannten schlecht

leitenden Oxydhydraten oder Karbonaten oder Bikarbonaten oder basischen Haloidsalzlösungen gefüllt wird.

4. Die Leitung des unter Anspruch 3. beschriebenen Verfahrens in der Weise, dass die zu zersetzenden Alkalichloridlösungen, welche die unter 1. und 2. genannten basischen Haloidsalze oder Bikarbonate aufgelöst oder die unter 1. genannten Oxydhydrate oder Karbonate suspendiert enthalten, kontinuierlich durch die Anodenräume passieren, von dort aus eventuell in Behälter gelangen, in welchen sie wieder die genannten teilweise oder ganz verzehrten Oxydhydrate, Karbonate, Bikarbonate, basischen Haloidsalze aufnehmen und von neuem durch den Anodenraum passieren, während zugleich die in den Kathodenräumen gebildete Alkalilösung kontinuierlich aus diesen Räumen abfließt, ohne dass denselben frisches Chloridsalz zugeführt wird.

D.R.P. Nr. 49627. Klasse 75.

Dr. O. Knöfler, W. Spilker und C. Löwe in Berlin.

Neuerung an Vorrichtungen zur kontinuierlichen elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen.

Patentiert vom 8. September 1888 ab.

Bei vielen technisch verwendeten elektrolytischen Prozessen zur Gewinnung von Aetzkali und Kaliumchlorat bzw. Hypochlorit treten an den durch ein Diaphragma voneinander getrennten Elektroden Gase auf, deren Gewinnung entweder Zweck des Verfahrens ist oder doch zu einer lohnenden Gewinnquelle werden kann. Bei dem genannten Verfahren entsteht an der Anode Chlor, an der Kathode Wasserstoff, Gase, deren gleichzeitige Gewinnung konstruktiv mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft war, vor allem aus dem Grunde, weil die Gasentwicklung aus ökonomischen Gründen (bei zu hoher Stromdichte braucht man wegen der höheren Spannung zu viel Kraft) nur sehr langsam vor sich geht. Durch die vorliegende Erfindung ist diese Aufgabe in technisch brauchbarer Weise gelöst dadurch, dass die Ueberführung der Lösungen von Anode zu Anode bzw. Kathode zu Kathode durch eine besonders vorteilhafte Anordnung von mechanischen Ueberflüssen bewirkt wird, die gleichzeitig zum Transport der Gase dienen.

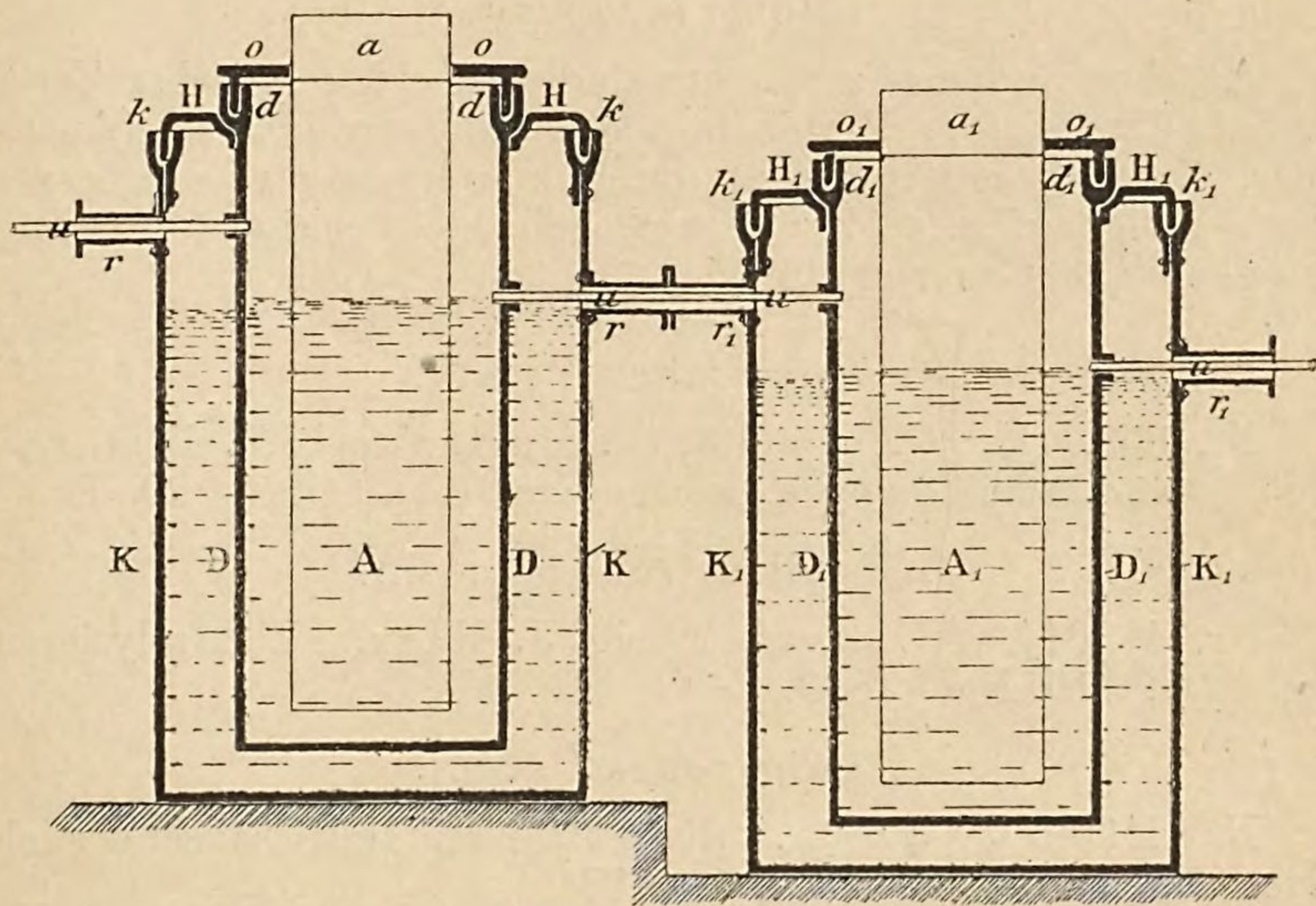
Auf der beistehenden Zeichnung ist eine Kombination von zwei derartigen elektrolytischen Bädern (Zellen) dargestellt.

Die Gefäße $K K_1$, aus passendem Material hergestellt (verbleites Eisen, Kohle etc.), dienen als Elektroden, welche durch Diaphragmen $D D_1$ (aus porösem Thon oder dergleichen) von den anderen Elektroden $A A_1$ getrennt sind. Durch die treppenförmige Anordnung der Bäder kann man leicht eine Cirkulation der Flüssigkeiten in denselben bewerkstelligen. Zu dem Zwecke sind die Gefäße $K K_1$ in der in der Figur angegebenen Weise mit einander durch Ueberlaufrohre $r r_1$, die durch Flanschverbindungen aneinander gedichtet sind, verbunden. Diese Röhren, mit kreisförmigem oder elliptischem (lange Achse vertikal) Querschnitt, sind weit genug, um neben der durchströmenden Flüssigkeit (Gas) noch je ein zweites Rohr $u u$, welches in die Diaphrag-

men D D_1 gasdicht eingekittet wird und eine besondere getrennte Kommunikation der Diaphragmenräume herstellt, aufzunehmen. Diese Ueberlaufrohre r r_1 und u u dienen zum gleichzeitigen Transport von Flüssigkeit und Gas aus den bezw. Elektrodenräumen ineinander oder nach entsprechenden Sammelgefässen. Ausserdem sind die Kathoden- und Anodenräume oben durch die Wasserverschlüsse k k_1 bezw. d d_1 gasdicht verschlossen, die behufs leichter Zusammensetzbarkeit des Apparates und Erzielens vollständig sicheren Verschlusses der Kathodenräume in der folgenden Weise angeordnet sind.

Das Diaphragma D trägt einen Deckel o , der so in den rinnenförmigen Rand d passt, dass man leicht Wasserverschluss herstellen kann. In den Deckel ist die Elektrode A gasdicht eingekittet oder gebrannt, dass ein Kontaktstück a von prismatischer Form über den

Fig. 66.



Deckel hinausragt, welches beim Anschliessen an die Stromleitung von aussen so festgeklemmt wird, dass die Elektrode A nicht durch ihr eigenes Gewicht herabfallen kann. Statt einer Kohle kann man in den mit entsprechenden Ausschnitten zu versehenden Deckel auch mehrere Stäbe in kreisförmiger oder sonstwie passender Anordnung einkitten. An den äusseren oberen Rand der Thonzelle ist ein ringförmiger Deckel H gasdicht eingekittet (event. gebrannt), der die äusseren Elektrodenräume K K_1 oben zu verschliessen hat und so auf den rinnenförmigen Rand von K K_1 gesetzt ist, dass auch hier Wasserverschluss erzielt wird. Dieser ringförmige Deckel H trägt das Gefäss D mit der Elektrode A sicher und so, dass sich dasselbe nicht verschieben kann (was besonders wegen der Ueberläufe nötig ist). Dabei ist der durch Anbringung des Wasserverschlusses an D entstehende breitere rinnenförmige Rand d so angeordnet, dass sich der äussere Umfang des Gefässes D dadurch oben wesentlich erweitert. An diese

Erweiterung lässt sich der Deckelring *H* leicht und sicher so festkitten, dass selbst Wasserstoff nicht durchdringen kann. Der obere Rand des Diaphragmas ist für Flüssigkeit undurchdringlich gemacht (bei Thonzellen im Speziellen glasiert), und es ist daher wegen der nicht leitenden Beschaffenheit der festen Substanz des Diaphragmas die Gefahr eines Nebenschlusses durch den ringförmigen Deckel des äusseren Gefässes für den Fall, dass derselbe den Strom leitet, ausgeschlossen.

Durch die beschriebene Anordnung ist gleichzeitig dafür gesorgt, dass der poröse, in der Flüssigkeit stehende und daher leitende Teil des Diaphragmas nirgends mit einer der Elektroden in Berührung kommen kann, was, wie unsere Erfahrungen zeigen, eine schnelle Zerstörung des Diaphragmas zur Folge haben und durch Aufsetzen des Diaphragmas auf einen isolierenden Fuss auf die Dauer nur unvollkommen vermieden werden würde.

Patentanspruch.

An Vorrichtungen zur kontinuierlichen elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen die Verbindung der Zersetzungsräume (Anode mit Anode, Kathode mit Kathode) durch konzentrisch zu einander angeordnete Ueberlaufrohre, durch welche die gleichzeitige Abführung von Flüssigkeit und Gas bewirkt wird.

Englisches Patent.

Nr. 800, H. W. Deacon, F. Hurter und W. Elmore. Behandlung von Alkalilösungen, welche Sulfide enthalten. 20. Jan. 1885.

Amerikanisches Patent.

Nr. 415644. G. Kerner und J. Marx. Elektrolysieren der Alkalisalze. 19. Nov. 1889.

Belgisches Patent.

Nr. 64909. J. Weber. Elektrolyse von Haloidsalzen der leichten und schweren Metalle. 23. April 1884.

Verschiedene elektrolytische Prozesse.

D.R.P. Nr. 25777. Klasse 12.

Chemische Fabrik Goldschmieden, Loewig & Co. in Goldschmieden bei Deutsch-Lissa (Schlesien).

Verfahren zur Abscheidung von Eisen aus Lösungen von schwefelsaurer Thonerde, Glaubersalz u. dergl. durch Elektrolyse.

Patentiert vom 26. April 1883 ab.

Um aus eisenhaltigen Lösungen von gewissen Metallsulfaten das Eisen abzuscheiden, beispielsweise aus einer eisenhaltigen Lösung schwefelsaurer Thonerde, ist es zunächst vorteilhaft, jedoch nicht Bedingung, falls freie Säure vorhanden ist, letztere zu entfernen. Eine

so präparierte Lösung, welche jede beliebige Konzentration haben kann, füllt man in ausgebleite Reservoirs, deren innere Wände vorher gut gereinigt worden sind, so dass sie reine, blanke Metallflächen zeigen. In die Lösung hängt man Metalle in Form von Platten, Barren u. s. w., wie Kupfer, Eisen u. dergl., und bringt die Bleiwandung des Gefäßes mit dem positiven Pol einer starken galvanischen Batterie, dynamoelektrischen Maschine oder eines anderen Stromerzeugers in Verbindung, während die in die Lösung gehängten Metalle mit dem negativen Pol verbunden werden. Das Bleireservoir dient sonach als Anode, die Metalle hingegen als Kathode. Bei letzteren ist ebenfalls darauf zu achten, dass sie reine, blanke Metallflächen zeigen.

Der galvanische Strom bewirkt nun in kurzer Zeit eine blanke metallische Ablagerung des Eisens der Lösung auf der Kathode, ohne dass die Lösung selbst durch das Metall der Anode verunreinigt wird; denn an der Anode tritt nur eine Bildung von Bleisuperoxyd und Bleisulfat ein. Während der Dauer der Einwirkung des Stromes auf die Lösung ist darauf zu achten, dass keine Sauerstoffentwicklung an der Anode entsteht.

Will man nicht die Wände der Bleireservoirs als Anode benutzen, so kann man die Operation auch in Holzgefäßen vornehmen, in die man dann abwechselnd Bleiplatten und Kupfer-, Eisenplatten u. dergl. hineinhängt. Die Bleiplatten vertreten dann die Stelle der Wände der Bleireservoirs.

Patentanspruch.

Das beschriebene Verfahren, den eisenhaltigen Lösungen von gewissen Metallsulfaten, wie z. B. Glaubersalz, schwefelsaure Thonerde etc., durch Elektrolyse Eisen zu entziehen.

D.R.P. Nr. 28782. Klasse 12.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin.

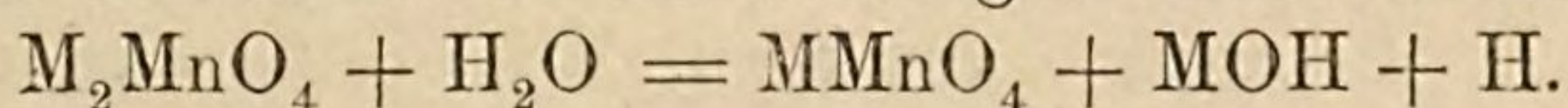
Verfahren zur Darstellung übermangansaurer Salze mittels Elektrolyse.

Patentiert vom 7. März 1884 ab.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Ueberführung von mangansauren Salzen in übermangansaure Salze mit Hilfe des elektrischen Stromes. Zu diesem Zwecke bringen wir die Elektroden zweckmässig in getrennte Zellen oder Abteilungen mit poröser Scheidewand, und zwar die negative Elektrode in Wasser, die positive Elektrode in die Lösung des betreffenden mangansauren Salzes. Beim Einleiten des elektrischen Stromes scheidet sich alsdann in der die positive Elektrode enthaltenden Abteilung das übermangansaure Salz aus, während in der die negative Elektrode enthaltenden Abteilung das Hydroxyd des betreffenden Metalles unter Wasserstoffentwicklung auftritt.

Dieselbe Ueberführung der mangansauren Salze in übermangansaure Salze erfolgt auch, wenn man die beiden Elektroden einfach in die Lösung des mangansauren Salzes taucht, nur erhält man dann nicht das Metallhydroxyd getrennt.

Der Prozess lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen, in welcher der Buchstabe *M* ein beliebiges Metall bezeichnet:



So bildet sich z. B. bei Verwendung von mangansaurem Kalium bei Benutzung getrennter Zellen in der die positive Elektrode enthaltenden Abteilung übermangansaures Kalium, während in der die negative Elektrode enthaltenden, mit Wasser gefüllten Abteilung Kaliumhydroxyd auftritt. Werden getrennte Zellen oder Abteilungen verwendet, so können dieselben natürlich beliebig gestaltet sein, da nur eine poröse Scheidewand erforderlich ist.

Patentanspruch.

Die Ueherführung von mangansauren Salzen in übermangansaure Salze unter Gewinnung von freiem Metallhydroxyd durch Elektrolyse.

D.R.P. Nr. 29771. Klasse 12.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin.

Verfahren zur Darstellung von Jodoform, Bromoform und Chloroform mittels Elektrolyse.

Patentiert vom 7. März 1884 ab.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Darstellung von Jodoform, Bromoform und Chloroform auf elektrolytischem Wege aus den entsprechenden Halogenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd, Aceton in der Wärme.

Man löst z. B. zu diesem Zwecke 50 kg Jodkalium in ca. 300 kg Wasser und setzt zu dieser Lösung ca. 30 kg Alkohol von 96 Proz. Diese Lösung wird in einem Gefäss unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure in der Wärme elektrolysiert. Das gebildete Jodoform scheidet sich dann als krystallinisches Pulver ab.

Zur Gewinnung von Jodoform in grossen Krystallen löst man das Jodkalium in ca. 20 Proz. Alkohol und elektrolysiert wie angegeben.

Zur Gewinnung von Bromoform bzw. Chloroform elektrolysiert man die entsprechenden Halogenverbindungen, wie beim Jodoform näher ausgeführt, nur unterbleibt das Einleiten von Kohlensäure.

Patentanspruch.

Verfahren zur Darstellung von Jodoform, Bromoform und Chloroform mittels Elektrolyse der betreffenden Halogenverbindungen der Alkalien oder alkalischen Erden bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd oder Aceton in der Wärme und mit oder ohne Einwirkung von Kohlensäure.

D.R.P. Nr. 35220. Klasse 12.

René Tamine in Mons und Edmond de Cuyper in Charleroi (Belgien).

Verfahren zur Darstellung von Zinnoxiden und Zinnsalzen auf elektrolytischem Wege.

Patentiert vom 16. Juli 1885 ab.

In einen Recipienten werden zwei Elektroden eingeführt, die eine von Kohle, die andere von Zinn. Die Kohle wird mit dem nega-

tiven, das Zinn mit dem positiven Pole einer Elektrizitätsquelle verbunden.

Der Recipient ist mit Wasser angefüllt (destilliertem Wasser ist der Vorzug zu geben) mit einer leichten Beimengung von Kochsalz, Chlornatrium, welches sehr guter Elektrizitätsleiter ist.

Unter dem Einflusse des elektrischen Stromes begiebt sich der durch die elektrolytische Zerlegung des Wassers sich bildende Sauerstoff an das Zinn und oxydiert dasselbe; man sieht alsdann die Lösung ein milchartiges Aussehen annehmen. Dies ist das Oxyd, welches, indem es sich an der Elektrode nicht zu halten vermag, in gallertartigem Zustande niederfällt.

Wird dasselbe mässig erwärmt oder gekocht, so wird es krystallinisch und weiss.

Die negative Elektrode kann ausser aus Kohle aus Zinn, Platin, Silber etc., kurz aus jedem Metall bestehen, auf welches die Flüssigkeit oder der Wasserstoff ohne Einfluss bleibt.

In Bezug auf die Flüssigkeiten behalten wir uns vor, das Chlornatrium durch eine Substanz zu ersetzen, die die gleichen Dienste thut, guter Elektrizitätsleiter ist und ohne chemische Wirkung auf das Zinn und Zinnoxid bleibt.

In ähnlicher Weise lassen sich auch die Verbindungen des Zinns mit dem Chlor darstellen, indem man als Elektrolyt hinreichend konzentrierte Chlorwasserstoffsäure anwendet, die positive Elektrode wiederum aus Zinn bestehen lässt und als negative Elektrode einen durch Salzsäure nicht angreifbaren Körper nimmt, am zweckmässigsten Kohle.

Patentanspruch.

Verfahren zur Darstellung von Zinnoxid und den Zinnchloriden auf elektrolytischem Wege, indem man als positive Elektrode Zinn und als Elektrolyt im ersten Falle Wasser mit einer geringen Beimengung eines gegen Zinn bzw. Zinnoxid indifferenten, löslichen Leiters, wie Chlornatrium, in letzterem dagegen als Elektrolyt hinreichend konzentrierte Chlorwasserstoffsäure anwendet und infolgedessen die Bildung von Zinnoxiden bzw. von Zinnchloriden veranlasst.

D.R.P. Nr. 41714. Klasse 12.

Leonhard Wollheim in Wien.

Verfahren und Apparat zur Trennung nichtelektrolysierter Stoffe von einem Bestandteil elektrolytisch zersetzter Stoffe in Lösungen.

Patentiert vom 22. August 1886 ab.

Die elektrolytische Trennung von Elektrolyten, welche (wie die Alkalien) sich in den Lösungspartien der entsprechenden Elektroden-seite ansammeln, von gleichfalls gelöst bleibenden Nichtelektrolyten, die (wie der Zucker) vom elektrischen Strome nach keiner der Elektroden-seiten übergeführt werden, lässt sich in manchen Fällen durch die bisher bekannten elektrolytischen Verfahren nicht mit Vorteil durchführen. Dieses gilt von den Fällen, in denen zur Aufnahme der sich auf der einen Elektroden-seite konzentrierenden Stoffe und der

daneben in Lösung vorhandenen Nichtelektrolyten eine wesentlich verschiedene grosse Menge des Lösungsmittels erforderlich ist.

Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass man in einem geeigneten Apparat sowohl an die Anoden- als auch an die Kathodenseite jene verschieden grosse Menge des Lösungsmittels gelangen lässt, welche, ohne den Leitungswiderstand besonders zu erhöhen, die sich dort ansammelnden Stoffe möglichst vollständig aufzunehmen im stande ist.

Ein zur Durchführung dieses Verfahrens bestimmter Apparat besteht dementsprechend aus einem Reservoir, welchem man die zu zerlegende Flüssigkeit kontinuierlich zuführt und in welchem durch bekannte Mittel konstantes Niveau erhalten wird; ferner aus zwei von dem Reservoir abgehenden Abflusskanälen, welche mit Vorrichtungen zur Regulierung der Abflussmenge versehen sind, und endlich aus den Elektroden, welche das Passieren des elektrischen Stromes durch die Flüssigkeit ermöglichen.

Wie bei Verwendung meines Apparates die möglichst vollkommene Trennung eines der hier in Rede stehenden Elektrolyte, z. B. Aetzkali, von einem Nichtelektrolyten, z. B. von Zucker, mit Vorteil aus einer Lösung abzuscheiden ist, ergibt sich durch Berücksichtigung der jeweilig obwaltenden Verhältnisse. Wir sehen nämlich einerseits, dass wir, je mehr wir die Abflussmenge von der Kathodenseite (nach welcher sich das Aetzkali begiebt) gegenüber jener von der Anodenseite (an welcher sich der von Aetzkali befreite Zucker ansammelt) vermindern, das Aetzkali in desto konzentrierterem Zustande und den von Aetzkali befreiten Zucker in desto grösserer Menge erhalten werden.

Wir sehen aber auch andererseits, dass die Verminderung der Abflussmenge von der Kathodenseite nicht so weit, als es die Löslichkeitsverhältnisse des Aetzkali gestatten, zweckmässigerweise durchzuführen ist, weil endlich die durch eine noch stärkere Verminderung zu erzielenden Vorteile von dem Nachteil aufgewogen werden würden, dass sich hierdurch der Leitungswiderstand zu sehr erhöht. Hat man z. B. die Scheidung einer Lösung zu bewirken, welche 3 Proz. Aetzkali und 20 Proz. Zucker enthält, und hat man hierzu als günstigstes Verhältnis zwischen dem Abfluss von der Anoden- und dem von der Kathodenseite das von 9:1 ermittelt, so wird man bei derartig regeltem Abfluss das gesamte Aetzkali mit nur mehr 2 Gewichtsteilen Zucker von der Kathodenseite und 18 Gewichtsteilen Zucker ohne eine Beimengung von Aetzkali von der Anodenseite auffangen können.

Patentansprüche.

1. Ein elektrolytisches Verfahren, um die Trennung gelöst bleibender Ionen von gelöst bleibenden Nichtelektrolyten durchführen zu können, wenn dieselben wegen der Verschiedenheit ihrer Menge und ihrer Löslichkeit nur von einer ungleich grossen Menge des Lösungsmittels aufgenommen werden können, darin bestehend, dass man nach der einen und nach der andern Elektrodenseite jene entsprechend verschieden grosse Menge des Lösungsmittels gelangen lässt, welche bei einem geringen Leitungswiderstande die möglichst vollkommene Aufnahme der sich abscheidenden Stoffe gestattet.

2. Zur Durchführung des unter 1. angegebenen Verfahrens ein Apparat, bestehend aus einem Reservoir, von dessen unterem Teil zwei Abflusskanäle, die je eine Elektrode enthalten, ausgehen, wobei der erforderliche geringere Abfluss aus einem der beiden Abflusskanäle des Reservoirs dadurch bewirkt wird, dass man die Grösse des Querschnittes desselben verringert, oder aber dass man dessen Ausflussöffnung in geringerer Tiefe unter dem Flüssigkeitsspiegel anordnet.

D.R.P. Nr. 48757. Klasse 75.

Julius Marx in Ulm a. d. Donau.

Verfahren der Osmose von gemischten Kali- oder Natronsalzen, Zuckersaft oder Melasse in Verbindung mit einem chemischen Fällungsverfahren, zum Teil kombiniert mit Elektrolyse, bezw. mit dem unter Patent Nr. 46318 geschützten Verfahren der Elektrolyse.

Patentiert vom 25. Oktober 1887 ab.

Die Scheidung der verschiedenen Bestandteile einer und derselben Lösung mit Hilfe der Osmose konnte bisher nur in unvollkommenem Masse durchgeführt werden, da die Osmose solcher Lösungen bei dem Punkt ein Ende erreicht, wo die Flüssigkeiten zu beiden Seiten des Diaphragmas annähernd denselben Gehalt an dem überdiffundierenden Stoffe erreicht haben.

Es ist aber zur Erzielung einer beschleunigten und möglichst grossen Ausbeute erwünscht, dass die Osmose unter so grosser gegenseitiger Verschiedenheit der Lösungen durchgeführt werde, als möglich.

Die überdiffundierenden Stoffe werden im Masse ihres Ueberdiffundierens durch Ausfällen aus der Flüssigkeit jenseits des Diaphragmas entfernt und auf diese Weise verhindert, dass sich dieselben anreichern und sich der diesseits befindlichen zu osmosierenden Flüssigkeit wesentlich an Gehalt nähern.

Hierbei ist aber noch Sorge zu tragen, dass das Agens, durch welches man die Ausfällung bewirkt, sofern dasselbe selbst löslich ist, womöglich derart zugeführt werde, dass es beständig noch einen geringen Ueberschuss an auszufällendem Stoff belässt, keinesfalls aber selber in namhaften Ueberschuss gelange.

Patentansprüche.

1. Verfahren der Abscheidung eines oder mehrerer Stoffe aus gemischten Lösungen durch Osmose, nämlich: a) von Chlormagnesium aus natürlichen Kalisalzen, z. B. Carnallit, oder b) von Zuckersaft aus Rübenschnitteln oder Melasse, darin bestehend, dass man die genannten Stoffe der Osmose unterwirft und den überdiffundierenden Stoff bei a) Chlormagnesium, bei b) Zucker nach Massgabe ihres Ueberdiffundierens, bei a) durch Kalk, bei b) durch Baryt ausfällt und so verhindert, dass infolge der Anreicherung der Flüssigkeit, in welche sie überdiffundieren, die Osmose aufhört.
2. Verfahren der Abscheidung eines oder mehrerer Stoffe aus gemischten Lösungen durch Osmose, nämlich dadurch, dass bei der

Elektrolyse von Natrium- oder Kaliumchloriden, z. B. Natriumchlorid, osmotische Membranen zur Herstellung einer Abteilung zwischen beiden Elektroden benutzt werden, in welcher das einerseits eindiffundierende Chlor sich mit dem andererseits eindiffundierenden Aetznatron vereinigt und so Hypochlorit bildet, welches für Bleichzwecke oder zur Umwandlung in Chlorat verwendet werden kann.

3. Anwendung des unter 1. geschützten Verfahrens in der Weise, dass bei dem in Anspruch 1. des Patentes Nr. 46318 desselben Erfinders geschützten Verfahren der Elektrolyse von Kali- oder Natronsalzen unter Fällung des Kalis oder Natrons durch Kohlensäure osmotische Membranen zur Herstellung von Abteilungen benutzt werden, in welche die gebildeten Basen durch Osmose eintreten, worauf die Fällung erfolgt und das neben dem Chlor sich bildende Chlorat als Kalisalz gefällt wird.

D.R.P. Nr. 48790. Klasse 12.

Perreux Lloyd & Fils in Paris.

Apparat zur Erzeugung von Metallsalzlösungen auf galvanischem Wege.

Patentiert vom 13. Februar 1889 ab.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein elektrochemischer Apparat, welcher die Gewinnung von Metallsalzen im grossen gestattet und gleichzeitig einen elektrischen Strom liefert.

In diesem Apparat werden die Lösungen durch Nutzbarmachung der von dem innern Widerstand herrührenden Wärme so weit konzentriert, dass sie die Anzahl Grade Beaumé oder die Temperatur haben, welche man zu erhalten wünscht, dergestalt, dass durch blosse Abkühlung die Krystallisation der genannten Lösungen hervorgerufen wird.

Patentansprüche.

1. Ein Apparat zur Erzeugung von Metallsalzlösungen auf galvanischem Wege, gebildet von einem in eine obere und eine untere Abteilung getheilten Bottich aus Säuren widerstehendem Material, in dessen oberer Abteilung Elemente dergestalt angeordnet sind, dass nur die aufzulösenden Metallelektroden von der den Bottich füllenden erregenden Flüssigkeit umspült werden, zum Zwecke, die sich beständig bildende Metallsalzlösung in der unteren Abteilung des Bottichs zu sammeln und durch die durch den innern Widerstand erzeugte Wärme zu konzentrieren.
2. Bei dem Apparat gemäss Anspruch 1. die Wiedergewinnung der als depolarisierende Flüssigkeit benutzten Salpetersäure einestheils durch die im Apparat erzeugten Wasserdämpfe, welche sich auf der Unterseite des den Apparat abschliessenden geneigten Deckels kondensieren und von dort in eine unterhalb des Deckels vorgesehene Rinne fliessen, andernteils durch Absaugen der salpetrigen Dämpfe nach Kondensationstürmen, in welchen den Dämpfen Wasser und eventuell auch Schwefelsäure entgegenrieselt, um-

rieselt, um die so wiedergewonnene Säure von neuem als Depolarisator zu benutzen.

3. Bei dem Apparat gemäss Anspruch 1. die Anwendung von Kohlenelektroden mit von unten nach oben zunehmender Dicke, welche in porösen Zellen untergebracht sind, die miteinander in Verbindung stehen, wobei die Form der Kohlenelektroden den Zweck hat, den innern Widerstand bei Anwendung der möglich kleinsten Elektroden zu verringern.

D.R.P. Nr. 51998. Klasse 12.

Dmitri Latchinoff in S. Petersburg.

Vorrichtung zur Gewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff auf elektrolytischem Wege.

Patentiert vom 20. November 1888 ab.

Das Wesentliche der vorliegenden Erfindung besteht in einer Apparatkombination zur Massenproduktion von Wasserstoff und Sauerstoff durch elektrolytische Zersetzung von Wasser.

Einrichtung der elektrischen Apparate.

Als Elektrizitätsquelle kann man sich einer Gleichstrommaschine beliebiger Konstruktion bedienen; zur bessern Erklärung der Grundidee mit Hilfe von Zahlen sei eine Maschine angenommen, welche einen Strom von 600 Ampères und eine elektromotorische Kraft (Potentialdifferenz) von 100 Volts liefert; diese Maschine werde durch einen Motor von 100 Pferdekraften betrieben. Der Strom dieser Maschine wird durch eine Folge von Reservoirs oder elektrolytischen Bädern (von später beschriebener Konstruktion) geleitet, um hier die Zersetzung von Wasser zu veranlassen. Da die Zersetzung des Wassers $1\frac{1}{2}$ Volts erfordert, so könnte man 73 elektrolytische Bäder in Hintereinanderschaltung anwenden; in Anbetracht der Steigerung der Polarisation bei sehr starken Strömen und des Flüssigkeitswiderstandes selbst ist es indes zweckmässiger, den Strom nur durch 44 Bäder zu leiten, so dass auf jedes derselben $2\frac{1}{2}$ Volts kommen. Aus meinen Versuchen hat sich ergeben, dass man die Zersetzung von Wasser mit Leichtigkeit durch einen Strom bewirken kann, der pro Quadratdecimeter Elektrodenfläche eine Dichte von 14 Ampères erreicht. Aus diesem Grunde kann man bei Elektroden von 3 dcm Breite und 5 dcm Höhe einen Strom von 200 Ampères durch das Wasser leiten; da aber die Maschine 600 Ampères liefert, so erhellt aus dem Obigen klar, dass man den Strom durch drei parallel geschaltete Reihen von Zellen leiten kann, von denen jede deren 44 enthält, d. h. durch 132 Zellen. In diesem Falle fliesst durch jede Gefässreihe ein Strom von 200 Ampères, und die Gesamtmasse der innerhalb 24 Stunden entwickelten Gase ist:

$$\begin{array}{l} \text{Wasserstoff } 132 \times 2 = 264 \text{ cbm und} \\ \text{Sauerstoff } 132 \times 1 = 132 \text{ cbm.} \end{array}$$

Um also 640 cbm für einen Areostaten zu erzeugen, sind $2\frac{1}{2}$ Tage oder 60 Stunden erforderlich.

Herstellung des Wasserstoffes und Sauerstoffes.

Die vollständige Unterhaltung einer Dampfmaschine kostet in St. Petersburg etwa 20 Centimes pro Stunde und Pferdekraft; zur Darstellung von 640 cbm Wasserstoff und 320 cbm Sauerstoff sind demnach für die mechanische Arbeit 1160 Franken zu verausgaben. Die übrigen Ausgaben: Ueberwachung der elektrischen Einrichtung, Verzinsung und Amortisation eines Kapitals von 4800 Franken monatlich zugerechnet, so hat man eine Totalausgabe von 1560 Franken. Nun kostet aber eine Ballonfüllung nach der üblichen Verfahrungsweise ungefähr 2800 Franken, ohne dass man dabei noch Sauerstoff gewinnt. Hieraus ergibt sich klar, dass die Erzeugung des Wasserstoffes durch Elektrolyse dem üblichen Verfahren auch ökonomisch überlegen ist.

Der entwickelte Wasserstoff wird zunächst in einen Gasometer geleitet und dann in stählernen Cylindern komprimiert.

Bezüglich des Sauerstoffes ist zu bemerken, dass sein Wert nach dem herrschenden Preise (141 Franken 3 Centimes pro Kubikmeter) die enorme Summe von 38400 Franken repräsentiert. Zugegeben indes, dass der Preis desselben auf 7 Centimes pro Kubikmeter heruntergehe, so bietet das davon erhaltene Quantum immer noch einen Wert von 1920 Franken, d. h. einen Wert, der mehr als hinreicht, um die Erzeugungskosten für den Wasserstoff zu decken, so dass man diesen gleichsam als Zugabe erhält.

Konstruktion der elektrolytischen Batterie.

Die Zellen für die elektrolytischen Bäder werden aus Thon, Glas, Porzellan oder einem andern nicht leitenden Stoff hergestellt. Sie können beispielshalber wie folgt bemessen sein: 32 cm lang, 60 cm hoch und 10 cm tief. Sie werden entweder mit schwacher Schwefelsäure (10 bis 15 Proz.) oder mit kaustischer Natronlösung (10 Proz.) so weit gefüllt, dass die Elektroden bedeckt sind. Im ersteren Falle bestehen dieselben aus zwei Kohlenkathoden und einer zwischen diesen eingehängten Bleianode. Im zweiten Falle bestehen die drei Platten aus Eisenblech und haben entweder glatte Seiten oder sind mit vertikalen Riffen versehen, an denen die Gasbläschen leicht in die Höhe steigen; an Stelle von Blech verwendet man in gewissen Fällen vorteilhaft Drahtgaze (Drahtgewebe, Drahtgeflecht). Das bezüglich der Eisenelektroden Gesagte gilt auch für die Bleielektroden.

Ein Trockenapparat hat zugleich die Bestimmung, die Gase von den mechanisch aus dem Elektrolyten mitgerissenen, sehr fein zerteilten Säure- bzw. Alkalipartikelchen zu reinigen.

Der Gasometer ist wie gewöhnlich konstruiert; man kann ihn mittels Gegengewichte so ausbalancieren, dass der darin herrschende Druck etwas niedriger als der Atmosphärendruck ist und er also etwas ansaugend wirkt, was den Durchgang des Wasserstoffes durch den Trockner erleichtert und das Ueberfließen des Elektrolyten über die Zellenränder verhindert.

Kompression der Gase.

Aus dem Gasometer wird der Wasserstoff mittels starker Pumpen in Stahlcylinder von $2\frac{1}{2}$ m Höhe, 14 cm Durchmesser und 266 kg

Gewicht gefördert und darin bis zu 12 Atmosphären verdichtet. Jeder Cylinder fasst unter gewöhnlichem Druck ~~0,4~~ cbm Wasserstoffgas. Die Cylinder sind mittels Schraubhähne verschlossen und können mittels Eisenbahn oder durch Pferde an den Ort geschafft werden, wo die Füllung des Areostaten stattfinden soll. Zur Füllung eines Feldballons sind 160 solcher Cylinder nötig. Der Sauerstoff kann entweder in zweimal kleineren Cylindern oder in Kautschuksäcken nach dem Verbrauchsort befördert werden.

0,0385.

Patentanspruch.

Eine apparative Anordnung zur Massengewinnung von Wasserstoff und Sauerstoff durch elektrolytische Zersetzung von (angesäuertem oder schwach alkalisch gemachtem) Wasser, bestehend in der Kombination einer Gleichstrommaschine, einer oder mehreren (parallel geschalteten) Batterien von Zersetzungszellen mit Einrichtungen zur getrennten Ableitung der entwickelten beiden Gase, Trockenapparate für jedes der beiden Gase, sowie Gasometer zur Aufspeicherung der letzteren, und wobei gleichzeitig in den Zellen die Gasableitungen so mit Schwimmenten versehen sind, dass sich Druckverschiedenheiten in den Zellenabteilungen selbstthätig ausgleichen.

D.R.P. Nr 53392. Klasse 75.

Dr. Nikolaus von Klobukow in München.

Verfahren nebst Apparat zur Abscheidung von Eisen aus Thonerde-, Erdalkali- und Alkalisalzen auf elektrolytischem Wege.

Patentiert vom 6. August 1889 ab.

Patentansprüche.

1. Bei dem Verfahren der Abscheidung von Eisen aus Salzlösungen auf elektrolytischem Wege die Anwendung von Quecksilber als negative Elektrode behufs Amalgamation des abgeschiedenen Eisens und behufs gleichzeitiger Reduktion der Ferrisalze zu Ferrosalzen.
2. Zur Ausführung des vorstehend genannten Verfahrens ein Apparat, bestehend aus einem Behälter aus Steinzeug, Holz oder dergleichen, den in porösen Thonzellen oder andern Membranen eingeschlossenen positiven Elektroden aus Graphit u. dergl., der durch eine auf dem Boden des Behälters ausgebreitete Quecksilberschicht gebildeten negativen Elektrode und der Rührvorrichtung.

D.R.P. Nr. 53395. Klasse 12.

Georg Nahnsen in Hannover.

Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Brom mittels Elektrizität.

Patentiert vom 2. Oktober 1889 ab.

Die bei elektrolytischen Vorgängen erzeugten Halogene reagieren ziemlich leicht unter Bildung von Salzsäure und Chlorsauerstoffverbindungen bzw. von Bromwasserstoffsäure und Bromsauerstoffverbindungen auf Wasser, wodurch ein stetiger und beträchtlicher Verlust an Chlor und Brom bzw. Elektrizität stattfindet.

Diese Verluste können je nach Umständen 10 Proc. und mehr ausmachen. Das Verfahren besteht darin, dass man die Einwirkung des elektrischen Stromes bei niedriger Temperatur erfolgen lässt.

Hierdurch erreicht man, dass jede zersetzende Einwirkung der Halogene, besonders des Chlors, auf Wasser aufhört. Die Temperaturen, bei denen dies der Fall ist, sind nicht konstant, sondern variabel für verschiedene Lösungen und schon für verschiedene Konzentrationen derselben Lösung. Eine Temperatur von $+ 4^{\circ}$ C. entspricht bei Schwankungen von $+ 7^{\circ}$ bis zu $+ 1^{\circ}$ durchschnittlich dieser mindest einzuhaltenden Temperatur; im Grossbetrieb ist es jedoch zweckmässig, die Lösungen auf Temperaturen von 0° und darunter zu halten: man macht sich so von der im Elektrolyten bei Stromdurchgang stets erzeugten Wärme unabhängig und hat überdies den Vorteil, dass das Chlor in Lösungen von niedrigerer Temperatur in geringerer Menge löslich ist, als in solchen von höherer.

Die Elektroden sind unlöslich zu nehmen, als Anode zweckmässig Kohle. Die Spannung betrage 20 bis 30 Proz. mehr als die theoretisch berechnete, die Stromdichte an der Anode nicht unter

$$0,25 \frac{\text{Ampère}}{\text{qdem}} = 2,5 \frac{\text{Amp}}{\text{qm.}}$$

Die Abkühlung der Lösungen geschieht mittels Kältemaschinen. Die Kästen, in denen die Zersetzung vorgenommen wird, sind mit starken Wärmeschutzmassen umgeben. Dieselben tragen über sich einen trichterförmigen Aufsatz, der in eine Röhre endigt, durch welche das Chlor abgesogen und fortgeleitet wird.

Das so gewonnene Chlor bietet den grossen Vorteil, absolut trocken und frei von Salzsäure zu sein und ist so das vorzüglichste Material zur Fabrikation von Chlorkalk etc.

Patentanspruch.

Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Brom mittels Elektrizität, darauf beruhend, dass man die Lösungen von Chloriden bzw. Bromiden oder deren Wasserstoffsäuren, auf mindestens $+ 7^{\circ}$ C. abgekühlt, der Elektrolyse unterwirft und einer Erhöhung der Temperatur während der Elektrolyse vorbeugt.

Oesterreichisches Patent.

A. Arche und E. Drasche. Verfahren, Blei und Silber auf elektrischem Wege nach einem im grossen anwendbaren Verfahren vollständig zu trennen. 17. Febr. 1887.

Englische Patente.

Nr. 1164. B. Kersten. Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung, Trennung und Reinigung gewisser Metalle und Legierungen, sowie zur Entfernung von Ueberzügen dieser Metalle auf anderen Metallen. 27. Jan. 1885.

Nr. 9214. Fr. Elmore. Apparate zum Ueberziehen von Metallgegenständen durch kombinierte elektrochemische und mechanische Prozesse. 15. Juli 1886.

Amerikanisches Patent.

Nr. 356640. A. S. Hickley. Verfahren zur Darstellung von Amalgamen durch Elektrolyse. 25. Jan. 1887.

Erwähnung verdienen schliesslich die Versuche Goppelsröder's, die derselbe in „Farbelektrochemische Mitteilungen“ (Mülhausen i. E. 1889) niedergelegt hat.



Namenregister.

Abom 245.
 Ancel 108.
 André 95. 169. 173. 186.
 Andreoli 241. 243.
 Appleton 55.
 Atkins 221.

 Balé 246.
 Barker 108. 208.
 Barthel 68. 75. 76.
 Bates 85.
 Beatson 203.
 Beilstein 51.
 Berg 169.
 Bergmann 75.
 Bernard 146. 169.
 Berthaut 154.
 Blanda 84.
 Blewitt 76.
 Body 170. 186. 211. 212. 226.
 Böttiger 146.
 Bonaz 46.
 Bonnet 226.
 Bornat 75.
 Braddock 76.
 Bradley 133.
 Braun 149.
 Breden 86.
 Bringham 176.
 Bull 133.
 Bunsen 108.
 Burghardt 91. 152. 197.

 Callow 59. 61.
 Cassel 215. 217. 219. 226.
 Chastor 85.
 Classen 51.
 Clermont 85.
 Cooper 235. 237. 240. 242.
 Cowles 109. 112. 113. 114.
 115. 155. 169. 187.
 Cox 75.

Crocker 133.
 Cuyper 266.

 Daniel 166.
 Davis 85.
 Davy 19. 108.
 Deacon 264.
 Derkmann 50.
 Designolle 205.
 Deville-Manot 85.
 Deutgen 75.
 Diehl 169.
 Dorn 63.
 Drasche 274.
 Dudley 74.
 Dumas 84.

 Elmore 74. 173. 185. 264.
 274.
 Emerson 185.

 Falk 66. 79. 89.
 Faraday 21. 25.
 Farmer 186.
 Fearn 74. 76. 85.
 Fein 108.
 Feix 49.
 Fenwich 80.
 Feldmann 145. 164.
 Fielmann 146.
 Fitz-Gerald 186. 242.
 Flurschein 75.
 Friedrichshütte 196.

 Garneri 155.
 Gaulard 243. 244.
 Geitner 75.
 Gérard-Lescuyer 127. 145.
 155.
 Gerhard 146.
 Glouchoff 249.
 Goppelsröder 274.

Grabau 122. 126. 139. 141.
 155.
 Grätzel 133. 155. 169.
 Grawinkel 10. 170.
 Greif 72.
 Groth 249.
 Grousiliers 169.
 Gutensohn 201.

 Hall 154.
 Halske 170. 176. 179. 187.
 226.
 Harett 173. 185.
 Hartmann 173.
 Haseltine 85.
 Haswell 88.
 Hayden 186.
 Hennezel 199.
 Hermite 227. 230. 233. 235.
 237. 240. 242.
 Héroult 160. 169.
 Herrmann 192. 193.
 Hickley 274.
 Höpfner 135. 184. 253.
 Hoppe 46.
 Hornung 143.
 Horsfeld 74.
 Hurter 264.

 Jawein 51.
 Jobst 57.
 Johnson 133.
 Johnstone 186.
 Joule 4. 10. 39. 41. 45.

 Kagenbusch 225.
 Kasemeyer 143.
 Keith 169. 186. 203.
 Kerner 264.
 Kersten 274.
 Kiliani 92. 131. 194. 196.
 Kirchhoff 5.

Kleiner-Fiertz 157.
 Klobukow 273.
 Knöfler 163. 262.
 Kobisch 108.
 Kohlrausch 8. 10. 22.
 Krüss 85.
 Krumbach 64.
 Krupp 85.
 Kumme 70.

Lalande, de 199.
 Lambert 108.
 Landin 245.
 Lang 49. 53.
 Langbein 46,
 Lange 199.
 Large 87.
 Latchinoff 271.
 Ledderboge 163.
 Letelié 199.
 Létrange 189.
 Leuchs 103. 169. 173. 186.
 187.
 Liepmann 186. 226.
 Lippmann 226.
 Lloyd 270.
 Lobstein 74.
 Löwe 259. 262.
 Loewig 264.
 Loglenne 225.
 Lombard 186. 226.
 Lomonoson 226.
 Luckow 187.

Mabery 169.
 Maische 155.
 Maitland 88.
 Mann 108.
 Marchese 99. 169. 173. 185.
 187.
 Martinelli 88.
 Marx 257. 264. 269.
 Menges 117. 169. 186.
 Méritens 62. 75.
 Michaud 108. 199.
 Minnet 226.
 Möbius 102. 186.
 Montgelas 75. 146. 169.

Möller 76.
 Molloy 213. 242.
 Morin 204.
 Mullholland 74.
 Nagel 85.
 Nahnsen 145. 153. 273.

Ohm 5. 43.
 Omholt 136. 146.

Pataky 108.
 Peltureau 249.
 Peterson 235. 237. 240. 242.
 Petitjean 85.
 Pfannhauser 46.
 Pfleger 145. 153.
 Pitt 88.
 Pittsburgh Reduction Com-
 pany 168.
 Plating Company 86.
 Pollone, de 85.

Rauscher 47.
 Reillon 204.
 Reinfeld 69.
 Rennerfeld 133.
 Reuleaux 130.
 Robers 108.
 Rogers 146.
 Rogerson 121.
 Rothermund 226.
 Rovello 185.

Saunders 74.
 Schaag 75. 77. 79. 89.
 Schering 265. 266.
 Schröder 54. 83.
 Scott 226.
 Seegall 182.
 Seidler 146.
 Sente 169.
 Siemens 108. 170. 176. 179.
 187. 226.
 Smeaton 185.
 Smith 146. 170.
 Spilker 259. 262.

Sprenger 256.
 Stutter 121.
 Steinach 65.
 Stempel 226.
 Stepanow 243.
 Stevensohn 121.
 Strecker 10. 170.

Tamine 266.
 Tanner 108.
 Tannin, Aktiengesellschaft
 249.
 Tavernier 75.
 Thiollier 108.
 Thomas 74.
 Thompson 170. 226.
 Thoms 87. 226.
 Thomson 31.
 Tichenor 204.
 Toussin 154.
 Twinging 91.

Unwin 85.
 Uppenborn 10. 46.

Vandermersch 84.

Wagner 57.
 Walbridge 199.
 Walenn 108.
 Walter 149.
 Wastschuck 249.
 Weber 264.
 Webster 146.
 Weston 81.
 Wheatstone 9.
 Weidenmann 133.
 Wielow 74.
 Wiggin 185. 186.
 Williams 86.
 Wilson 133.
 Winkler 159.
 Wohle 155.
 Wollheim 251. 267.
 Worms 246.

Zdziarki 168.

Sachregister.

- Abkühlung 273.
Aequivalente Mengen 21.
Aequivalent, elektrochemisches 23. 24.
 " -gewicht 20.
Aetzkali zum Bleichen 234.
 " -natron zum Bleichen 234.
Aetzung 63.
Affinität 22.
Akkumulatoren 45.
Alaun 66.
Alkalien 249.
Alkalimetalle 133.
Aluminium 66. 146.
 " -bronze 168.
 " -legierung 89.
 " -schmelze 112.
Amalgamieren von verzinktem Guss-
eisen 57.
Amalgamation 205. 208. 211. 212. 213.
Ammoniakalische Zinklösung 194.
Ampère 3.
Anion 19.
Anode 19. 47.
 " , Gliederung der 47.
 " , lösliche 41.
 " , polarisationsfreie 98.
 " , rotierende 98.
Arbeit 1.
 " , elektrische 4.
 " , elektrol. Prozesse 39. 41. 42.
 " , galvanischer Elemente 42.
Arbeitsleistung 3.
Atomgewicht 20.
Auffrischen 68.
Aufschärfen 68.

Basische Nickelsalze 81.
Bausch, Flanell- 58.
Benzoesäure 84.
Betrieb, wirtschaftlicher 40.
Bewegung der Flüssigkeit 235. 237. 253.
Binäre Verbindung 22.

Bindungsarbeit 29. 31.
Bivalent 20.
Bleche, Galvanisieren der 74.
Blechstreifen 72.
Blei 103. 169.
Bleiglanz als Anode 99.
Bleiröhren 74.
Bleisuperoxyd 103.
Blei bei Edelmetallgewinnung 204.
Bleicherei 227.
Bogen, elektrische zum Schmelzen 127.
 157. 163.
Borax 86. 87.
Borsäure 82. 84.
Borsaures Aluminium 159.
Borsaures Nickel 81.
Borverbindungen 103.
Brom 272.
Bromoform 266.
Brücke, Wheatstone's 9.
Brünieren 62.

Carnallit zum Bleichen 240.
Chlor 272.
 " -alkalien 135. 141.
 " -aluminium 67.
Chloraluminium-Chlornatrium 166.
Chlorammonium 81.
 " -blei zum Bleichen 227.
Chlorieren von Golderzen und -Verbin-
dungen 217. 219.
Chlormagnesium 79.
 " zum Bleichen 232. 240.
Chlornatrium 87. 94.
 " zum Bleichen 227. 240.
Chlornickel 81.
Chloroform 266.
Chlorquecksilber 78. 79. 205.
 " -zink 58. 67. 76. 79. 86.
 " -zinn 75. 203.
Chromsalze 70.
Citronensäure 78. 89.

Coulomb 3.
Cyanaluminium 152.

Damascierung 68.
Dampfstrom 66.
Dekapieren 54.
Depolarisation 249. 253. 259.
Dialyse 215.
Diaphragma 106. 213. 217. 241. 259. 269.
Diaphragma, Flüssigkeits- 257.
Dielektrikum 7.
Dissociierofen s. Schmelzofen.
Doppelfluoride des Aluminiums 157. 164.
Doppelsalze des Aluminiums 149.
" " Zinks 192. 193.
Doppelstrom von Kupferchlorür 184.
Drahtnetz in Elektroden 175.
Druck, Reduktion unter 117.
Druckwalzen 55.
Dyne 2.

Edelsteine, Befestigung von 49.
Eisen aus Lösungen 264. 273.
Eisenblech 74.
" , Vernickeln von 83.
Eisen, Brünieren von 62.
Eisenchlorür zum Brünieren 63.
Eisenguss, Verzinken von 58.
Eisen, Niederschlag auf 74. 77. 80.
" " von 74. 76.
" , Versilberung von 86.
" , Vergoldung von 85.
Eisenoxydulsalz 76.
Elektricität, negative 19.
" , positive 19.
Elektricitätsmenge 3. 22. 23. 45.
Elektrochemisches Aequivalent 22. 24.
" Molekel 22.
" Molekulargewicht 22.
Elektrode 19.
Elektroden, bewegte 131.
" , horizontale 170.
" , Reinigung der 102. 235. 237.
Elektrolyt 7.
Elektrolytisches Gesetz 21.
Elektromotorische Kraft 4,
" " galv. Elem. 42.
" " der Zerlegung
32. 42. 94.
Elektronegativ 19. 94.
Elektropositiv 19. 94.
Elektrotypie 81.
Email, Befestigung von 49.
Energie, Erhaltung der 1. 31.
Energie, potentielle 1. 29.
Entladung von Akkumulatoren 45.
Erdmetalle 133. 204.
Erschütterung 77.
Erze, Verarbeitung von 104.
Essigsäure 79.

Fällung von Metallen 51.
Faraday's Gesetz 21.
Feinen von Kupfer 170.

Ferrichlorid zur Kupfergewinnung 182.
Ferrisalze 212.
Ferrisulfat zur Kupfergewinnung 177.
Ferrosalze 212.
Ferrosulfat zur Kupfergewinnung 177.
Figuren, galvanoplastische 47.
Flanellbausch 58.
Flüssigkeitsbewegung 235. 237. 253.
Fluoraluminium 155.

Gallussäure 84.
Galvanisches Element 42.
Galvanoplastik 46.
Galvanostegie 46.
Gemenge von Erz und Kohle 109. 189.
Gerbverfahren 243.
Geschmolzene Verbindungen, Elektrolyse
der 28.
Geschütze, Verzinken der 58,
Gewebe, Metall- 49. 53.
Glas, Befestigung von 49.
Gold 85.
Gravierung 68,
Gusseisen, Brünieren von 62.
" , Verzinnen von 76.
Güteverhältnis galv. Elemente 43.
" von Akkumulatoren 46.

Halogenalkalien 137.
Heisse Luft 66.
Hohle Figuren 47.
Holländer 228. 231. 237.

Imprägniermaterial 65.
Imprägniermater., Reinigung von 65.
Imprägnierung 72.
Ionen 19.
" Wanderung der 26.
Iridium 74.
Isolator 7.

Jodoform 266.

Kalkbad 69.
Kalorie 2. 30.
Kapazität der Akkumulatoren 45.
Karbonate bei Alkalien 257. 259.
Kathode 19.
Kation 19.
Kettentransporteur 204.
Kieselfluorverbindung 103.
Kieselsaures Aluminium 155.
Kirchhoff's Gesetz 5.
Kobalt 84. 95. 169.
Kohlenbündel 161.
Kohlenelektroden 109.
" , verschiebbare 114.
Kohlentiegel 143.
Kondensationskammer 109.
Kostenberechnung 140.
Kosten galvanischer Elemente 44.
Kraft, Einheit der 2.
" Erhaltung der 1.
" lebendige 1.

- Krystallisation an der Anode 42.
 Kühlung des Bades 153.
 Kupfer 49. 53. 66. 78. 88. 95. 103. 170.
 Kupferchlorürhalogene 184.
 Kupferchlorid für Kupfergewinnung 182.
 Kupferraffinierung 170.
 Kupferstein, Platten aus 175.

 Ladung der Akkumulatoren 45.
 Leiter, Klassen von 7.
 " 1. Klasse 7.
 " 2. Klasse 7.
 Leitung 19. 92.
 Lösliche Anoden 41.
 Lösung, elektrische 94.
 Luft, heisse 66.

 Magnesiumhaltiges Zink 77. 79.
 Magnetische Menge 2.
 Magnetisierung zur Vernickelung 84.
 Magnete, verstellbare für Oefen 121.
 Manganoxydulsalz 88.
 Mangansalze 70.
 Mangansuperoxyd auf Eisen 88.
 Marmorierung 50.
 Maschinenteile, Verzinken von 58.
 Materialverbrauch galv. Elemente 43.
 Mehrwertigkeit 20.
 Metallfällung 51.
 Metallfolien 70.
 Metallgewebe 49. 53.
 Metallgewinnung 91.
 Metallniederschläge 57. 74.
 " , abhebbare 69.
 Metalloide 19.
 Metalloxyde, Zusatz positiverer 145.
 Metallpapier 70.
 Metallröhren 70.
 Metallsalzlösung, Darstellung von 270.
 Metallzuschlag zur Schmelze 112.
 Methylpropylphenanthren 73.
 Mineralsäuren, Elektrolyse der 28.
 Molekel, elektrochemisches 22.
 Mühle für Erz mit Zersetzung 105.
 Musterwalzen 55.

 Nachschub des Schmelzgutes 122.
 Nachschubvorrichtung 115.
 Naphthalin 73.
 Negative Elektrizität 19.
 Negativer Pol 19.
 Nichtleiter 7.
 Nickel 49. 53. 56. 66. 74. 78. 81. 95. 186.
 Nickelammoniumchlorid 81.
 Nickelammoniumsulfat 84.
 Nickelhaltiges Silber 86.
 Nickel zur Versilberung 86.
 Niederschlagsmenge 21.
 Niederschläge von Metall 57. 66. 69. 74.
 Nordpol 2.
 Nutzarbeit galvanischer Elemente 43.

 Oberfläche 26. 40.
 Oberfläche, Niederschläge auf grossen 57.
 Ohm's Gesetz 5. 43.

 Organische Säuren, Elektrolyse der 29.
 Osmose 269.
 Oxalsäure zur Fällung von Metall 52.
 Oxalsaures Kali zur Fällung 53.
 Oxalsaures Zink 79.
 Oxydhydrate zum Depolarisieren 259.
 Ozonbleiche 233.

 Panzerplatten, Verzinken von 58.
 Pech 73.
 Pferdestärke 40.
 Phosphorsaures Aluminium 87. 159.
 " Ammonium 87.
 " Natrium 86.
 Pinsel für Niederschläge 58. 61.
 Platten, durchlochte Metall- 59.
 Platinchlorid 86.
 Platinierung 86.
 Plattieren 54. 56. 81.
 Polarisationsfreie Elektroden 98.
 Polarisation, galvanische 39.
 Polarisationsstrom 39.
 Pole, galvanische 19.
 " magnetische 2.
 Polzelle 139.
 Polzelle, gekühlte 126.
 Poröse Körper 65. 72.
 Positive Elektrizität 19.
 Positiver Pol 19.
 Potentialdifferenz 4.
 Pyrogallussäure 84.

 Quecksilberchlorid 78. 79.
 Quecksilbernitrat 79.
 Quecksilbersulfat 79.

 Raffinierung 91.
 Rahmen für Stecknadeln 64.
 Reduktionsofen s. Schmelzofen.
 Regenerierung des Bades 177.
 " der Schmelze 165. 166.
 Reinigen von Imprägnierung 65.
 Reten 73.
 Röhren, Metall- 70.
 Rührwellen 209.
 Rührwerk 179. 213. 217.

 Sättigungsvermögen 20.
 Saigerung 196.
 Salpetersaures Aluminium 149.
 " Ammonium 88.
 " Blei 99. 100.
 " Quecksilber 79.
 Salicylsäure 84.
 Salzsäure zum Brünieren 63.
 Sammler, elektrische 45.
 Sauerstoff 271.
 Schablonen 59.
 Schaltung, Hintereinander- 6.
 " Parallel- 6.
 Scheiben, rotierende 205.
 Schmelzprozesse 108.
 Schmelzofen 109. 112. 114. 115. 117. 121.
 122. 126. 127. 130. 131. 133. 137. 143.
 157. 160.

- Schmiedeeisen, Brünieren von 62.
 Schwerkraft 2.
 Schwefelsaures Aluminium 67.
 " Ammonium 96.
 " Kali zum Bleichen 234.
 " Kupfer 97. 100.
 " Magnesia 78. 79.
 " Natron zum Bleichen 234.
 " Nickel 82.
 " Nickelammonium 84.
 " Quecksilber 79.
 " Zink 78.
 Schweflige Säure in Kupfervitriol 173.
 Sekundäre Erscheinung 27.
 Selbstentladung von Akkumulatoren 45.
 Siemens-Einheit 5.
 Silber 53. 85. 103. 186.
 Spannung, elektrische 4.
 Spannungsabfall der Akkumulatoren 45.
 Speisen 96.
 Stab aus Oxyd und Kohle 163.
 Stabkette 199.
 Stäbe zum Schmelzprozess 112.
 Stahl, Brünieren von 62.
 " Niederschlag auf 74. 77.
 " Vergoldung von 85.
 " Versilberung von 86.
 Staubkohle, Deckschicht von 110. 113.
 Stecknadeln, Galvanisieren von 64.
 Streifen, Blech- 72.
 Stromdichte 25. 42. 94.
 " , günstigste 41.
 Stromstärke 3. 42.
 Südpol 2.

 Thomson's Gesetz 31.
 Transportschnecke 221. 222. 237.
 Trommel, durchlochte 54. 55.
 " rotierende 54. 55. 217. 219. 246.

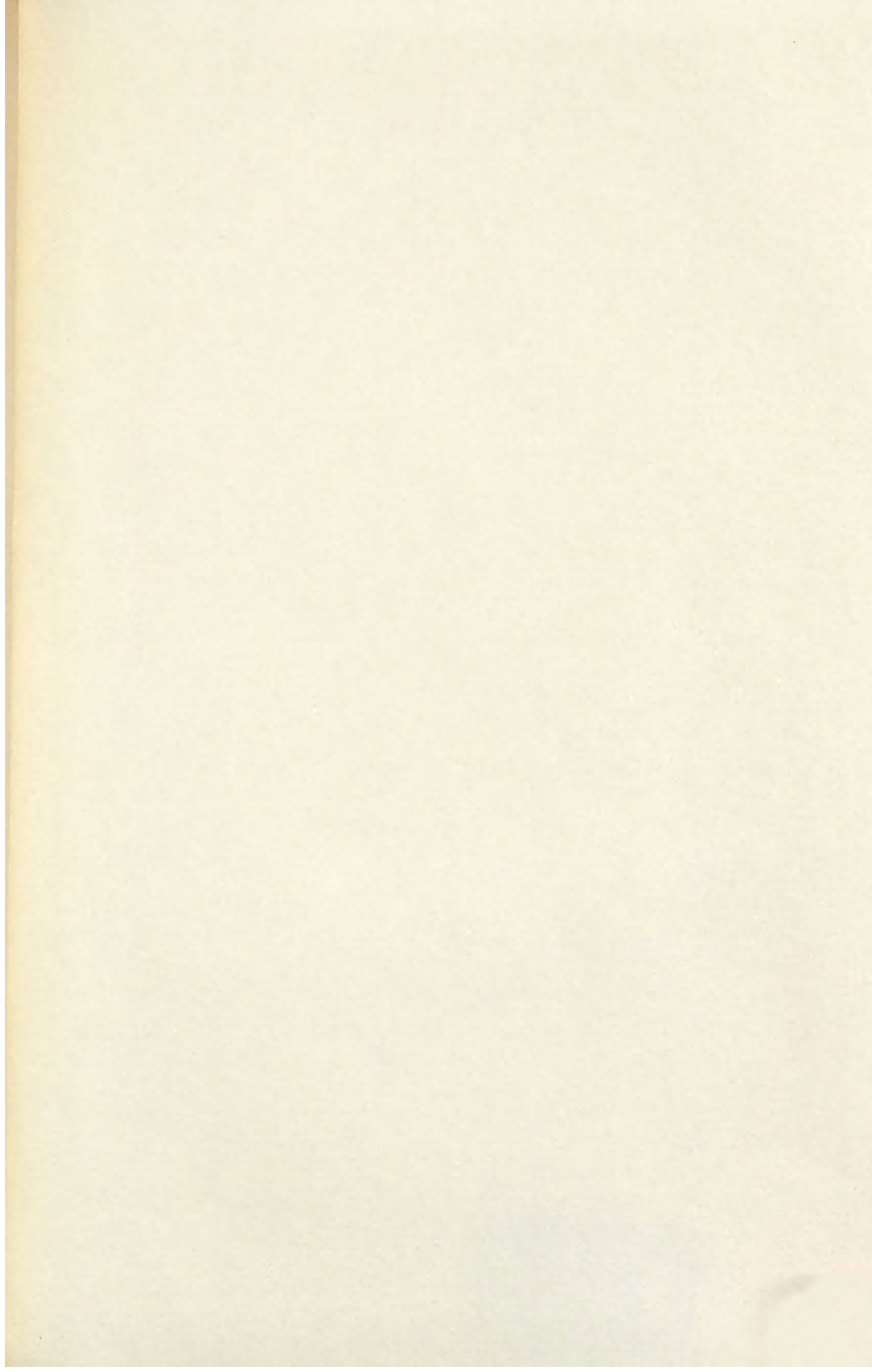
 Ueberlaufrohre 262.
 Uebermangansaure Salze 265.
 Univalent 20.
 Unterchlorigsaures Natron 241.

 Vakuum 256.
 Valenz 20.
 Verbindung, binäre etc. 22.
 Vergoldung 85.
 Verkobaltung 84.
 Verkupferung 88.
 Vernickeln zur Versilberung 86.
 Vernickelung 54. 81.

 Versilberung 85.
 Verzinkung 77. 80.
 Verzinnung 75.
 Volt 4.
 Volt-Coulomb 4.
 Vorwärmer 130.

 Walzen, Druck- und Muster- 55.
 Wanderung der Ionen 26.
 Walzprozess 84.
 Wärmeäquivalent 2.
 Wärmemenge 2. 30.
 Wärmetönung 30. 32.
 Wasser zum Brünieren 62.
 Wasserstoff, Darstellung von 271.
 " zum Bleichen 233.
 Wässrige Lösung, Elektrolyse der 28.
 Watt 4.
 Wechselstrom zum Gerben 245.
 Weinsäure 78. 89.
 Weissblech 199.
 " , zum Vernickeln von 83.
 Wertigkeit 20. 21.
 Wheatstone's Brücke 9.
 Widerstand 4.
 " , Bestimmung des 9.
 " galvanischer Elemente 43.
 " scheinbarer 10. 40.
 " spezifischer 6. 11.
 " , wahrer 10. 40. 45.
 Wirkungsgrad galvanischer Elemente 43.
 " von Akkumulatoren 46.

 Zerlegung, Arbeit der 29. 31.
 " , elektrom. Kraft der 32.
 Zersetzungszelle 104. 227. 231. 232. 234.
 244. 246. 249. 262.
 Zink 57. 61. 66. 77. 80. 103. 187.
 Zinkchlorid 67. 76. 79. 86.
 Zinkblech, Vernickeln von 83.
 Zinkoxalat 78.
 Zinkoxydkali 196.
 Zinkoxydnatron 196. 197.
 Zinkschaum 196.
 Zinksulfat 66. 79.
 Zinküberzug, magnesiumhaltiger 77. 79.
 Zinn 66. 74. 76. 78.
 Zinnlösung 75.
 Zinnoxid 266.
 Zinnoxidnatron 197.
 Zinnsalze 266.
 Zufluss, beständiger 58.
 Zufluss bei Zinkabscheidung 189.



RAL-RG
R. Pars
Buchbind
Peiting

Vogel, Friedrich Adolf,

Handbuch der Elektrochemie und Elektrometallurgie

Stuttgart 1891

38.2011

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11533241-4